TOME 17 · N° 3 · MARS 1956

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

# COLLOQUE INTERNATIONAL SUR L'ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES DES LAMES MÉTALLIQUES MINCES, EN LIAISON AVEC LEUR STRUCTURE.

## PRÉAMBULE

Un précédent colloque (19e Colloque International, Marseille, 19-23 avril 1949) avait été consacré à l'étude des propriétés optiques des lames minces solides.

De nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux ont été entrepris ces dernières années sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces. Certains ont déjà fait l'objet d'applications pratiques très importantes. Il était donc devenu souhaitable qu'un travail de synthèse et de confrontation soit effectué en ce qui concerne les propriétés électriques et magnétiques des lames minces. C'est pourquoi le Centre National de la Recherche Scientifique a pris l'initiative de consacrer à ces questions un colloque international avec l'aide matérielle de la fondation Rockefeller.

Ce colloque s'est tenu à la Faculté des Sciences d'Alger du 25 au 30 avril 1955 avec la participation de 31 Physiciens français et étrangers qui ont présenté les communications que l'on trouvera réunies ici.

Il ne saurait être question de résumer, même brièvement chacun de ces rapports mais il convient cependant de dire quelques mots sur les problèmes importants évoqués au cours des réunions.

Les métaux à l'état de couches très minces ont des propriétés particulières qui les distinguent nettement des métaux massifs ; leur étude constitue de ce fait un chapitre de la théorie des solides qui possède une individualité très marquée, fortement liée à la structure particulière de ces lames.

Les travaux de ce colloque, axés sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces ont permis de faire d'utiles confrontations d'une part avec certaines de leurs propriétés optiques, et d'autre part avec certaines propriétés des corps semi-conducteurs.

Quelques communications ont été consacrées aux applications des couches minces dans diverses techniques modernes, et spécialement en électronique.

M. DUPOUY, Directeur du C. N. R. S., qui s'était fait représenter par M. le Professeur RIBAUD au cours de la séance inaugurale, placée sous la présidence de M. BOUAKOUIR, Directeur du Commerce et de l'Industrie en Algérie, a bien voulu être présent à Alger, à la fin du colloque, et tirer les conclusions de ses travaux au cours du banquet de clôture placé sous la présidence de M. le Gouverneur Général J. SOUSTELLE.

## LISTE DES INVITÉS ET PARTICIPANTS

### Étrangers

*Allemagne.*

MAYER (Prof. H.), Physikalische Institut der Bergakademie, Clausthal.

*Amérique.*

BOZORTH (Dr R. M.), Bell Telephone Laboratories, Murray Hill (New-Jersey).

CRITTENDEN (Prof. E. C. JR.), Naval Academy Postgraduate School, Monterey (California).

*Belgique.*

VAN ITTERBEEK (Prof. A.), Directeur de l'Institut des Basses températures et de Physique Appliquée de Louvain.

*Grande-Bretagne.*

BLACKMAN (Prof. M.), Imperial College of Science and Technology, Londres.

SONDHEIMER (Prof. E. H.), Queen Mary College, Londres.

*Italie.*

RONCHI (Prof. V.), Directeur de l'Institut National d'Optique de Florence.

*Japon.*

SAKURAI (Prof. T.), Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai.

*Suisse.*

BOREL (Dr J. P.), Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique de l'Université de Lausanne.

---

SZASZ (Dr G. J.), Deputy Scientific Director, Office of the Naval Attaché, Ambassade des États-Unis, Londres.

### Français

ABELES (Dr J.), Chargé de Recherches à l'Institut d'Optique de Paris.

ARON (Prof. A.), Lycée de Constantine (Algérie).

BLANC-LAPIERRE (PROF. A.), Faculté des Sciences d'Alger.

COLOMBANI (Prof. A.), Faculté des Sciences de Caen.

COTTON (Prof. P.), Faculté des Sciences de Marseille.

COUCHET, (Prof.), Faculté des Sciences d'Alger.

CRAUSSE (Prof. E.), Faculté des Sciences d'Alger.

DARMOIS (Prof. E.), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

DARMOIS (Mme G.), Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Paris.

DAVID (M. J. P.), Assistant à la Faculté des Sciences d'Alger.

DUFOUR (Dr C.), Ingénieur à la C. S. F., Paris.

GODEFROY (M. M.), École Normale Supérieure, Paris.

NÉEL (Prof. L.), Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Polytechnique de Grenoble.

NIFONTOFF (Dr N.), Attaché de Recherche Faculté des Sciences d'Alger.

PERROT (Prof. M.), Faculté des Sciences d'Alger.

PRUGNES (MR M.), Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris.

RIBAUD (Prof. G.), Membre de l'Institut Directeur du Laboratoire des Hautes Températures, Paris.

ROUARD (Prof. P.), Faculté des Sciences de Marseille.

ROYER (Prof. L.), Doyen de la Faculté des Sciences d'Alger.

SAVORNIN (Prof. J.), Faculté des Sciences d'Alger.

VODAR (Prof. B.), Directeur de Recherches, Laboratoire du C. N. R. S. de Bellevue (Seine-et-Oise).

WOLFERS (Prof. F.), Faculté des Sciences d'Alger.

# LAMES MINCES ET ÉPITAXIE

Par L. ROYER,
Faculté des Sciences d'Alger.

**Summary.** — At first, epitaxy of a thin metallic deposit obtained under void from vapour of corresponding metal is examined on various crystallized substrates. The case of orientation of a metal by another one and the case of orientation of a metal by a support constituted with the cleavage of an ionic crystal, are studied more carefully ; an example of a metal oriented by an homopolar bonds crystal is given. Experiments and various hypothesis are then confronted.

On sait depuis longtemps qu'une lame métallique se déposant par projection cathodique sur un support cristallin subit de la part de ce dernier fréquemment une épitaxie, c'est-à-dire une orientation commandée par les relations qui peuvent exister entre les formes et les dimensions des réseaux du métal et du support. Bien que le nombre de pareils exemples soit considérable, le mécanisme de cette épitaxie est encore incertain ou à peu près totalement inconnu dans beaucoup de cas. Je voudrais dans ce qui suit étudier brièvement quelques cas d'épitaxie d'un métal sur un autre métal, d'un métal sur un cristal ionique et plus spécialement sur un clivage de sel gemme NaCl, d'un métal sur un cristal à liaisons essentiellement homopolaires comme le diamant.

1) En ce qui concerne le premier cas, l'épitaxie d'un métal sur un autre métal, nous sommes bien renseignés aujourd'hui sur le détail du phénomène grâce aux résultats obtenus par la méthode de la diffraction des électrons, méthode qui permet d'explorer les couches tout à fait superficielles d'un échantillon. Nous savons maintenant comment une maille qui n'est identique à une autre que d'une manière approchée, peut néanmoins se placer dans le prolongement de celle-ci.

Finch et Quarrel (1933) ont étudié l'orientation de pellicules métalliques se déposant sur des lames monocristallines de métaux différents. Le dépôt de l'un des métaux sur l'autre s'effectuait à partir de la phase vapeur par évaporation dans un vide très poussé. Les films métalliques déposés, très minces, d'une épaisseur de $10^{-6}$ cm et moins, étaient ensuite étudiés par la méthode de diffraction des électrons. Des précautions particulières étaient prises pour éviter toute trace d'oxydation des films orientés.

Une première série d'essais se rapporte au dépôt de minces couches d'aluminium sur une lame monocristalline de platine. L'aluminium et le platine sont tous deux cubiques avec une structure à faces centrées (mode octaédral du système cubique) ; leurs paramètres sont pour l'aluminium $a_{\text{Al}} = 4,05$ Å et pour le platine $a_{\text{Pt}} = 3,91$ Å. L'orientation de l'aluminium sur le cristal support de platine se fait de manière que la face (001) du cristal d'aluminium coïncide avec la face (001) du cristal de platine et qu'en outre les rangées [001] des deux cristaux aient même direction. Donc les deux mailles cubiques bien qu'ayant des paramètres légèrement différents se placent lors de l'épitaxie dans le prolongement l'une de l'autre.

Or, en étudiant des couche d'aluminium extrêmement minces ainsi déposées sur la face (001) du platine, Finch et Quarrel ont mis en évidence que le paramètre dans le plan (001) de l'aluminium était de 3,91 Å au lieu de 4,05 Å. Ils en concluent que dans les conditions expérimentales adoptées, lorsque la vapeur d'aluminium se condense sur la lame monocristalline de platine, les atomes d'aluminium qui forment le premier plan réticulaire du futur cristal orienté d'aluminium, subissent de la part des atomes de platine du cristal support des forces attractives telles, qu'ils sont contraints d'occuper les nœuds d'un réseau qui n'est pas le leur, mais bien celui du cristal support. Tout se passe pour ces premiers plans réticulaires du cristal porté d'aluminium, comme si le cristal support de platine continuait sa croissance normale. Le cristal support impose donc sa propre période dans les premiers plans réticulaires du cristal porté. Dans le cas présent, le platine (3,91 Å) oblige les premiers plans (001) de l'aluminium (4,05 Å) à rapetisser leur maille plane à un carré de côté égal à 3,91 Å. Ce qui entraîne une déformation du réseau plan de la face (001) de l'aluminium.

Dans la direction perpendiculaire au plan d'accolement (001), donc suivant la rangée [001], ces plans déformés d'aluminium se suivent à une distance qui est sensiblement celle qui est propre au cristal normal d'aluminium : 4,03 Å au lieu de 4,05 Å.

Les plans réticulaires qui dans le cristal d'aluminium font suite aux premiers plans déformés subissent encore une déformation, mais celle-ci va en s'atténuant graduellement au fur et à mesure que l'épaisseur du cristal augmente et que l'on s'éloigne du contact platine-aluminium. Cette déformation finit par disparaître totalement et pour une certaine épaisseur le cristal possède dans son plan (001) la maille carrée de côté 4,05 Å habituelle de l'aluminium.

C'est ainsi qu'a pu être mis en évidence pour la

première fois, l'existence entre le cristal support et le cristal porté à l'état normal, une zone transitoire dans laquelle le réseau du cristal porté se trouve dans un état de contrainte qui l'oblige à se déformer. Cette zone transitoire dans le cas du platine et de l'aluminium a une épaisseur de plusieurs dizaines d'angstrôms ; elle est en tout cas inférieure à 100 Å.

Lors de l'épitaxie, il y a donc dans le voisinage immédiat du plan de contact, une sorte d'adaptation du réseau du cristal porté au réseau du cristal support. Remarquons que c'est le cristal porté seul qui subit toutes les conséquences de cette adaptation. Notons aussi que cette adaptation ne semble affecter que les deux paramètres du plan d'accolement dans le cristal porté ; le paramètre perpendiculaire au plan d'accolement paraît lui échapper à peu près totalement. C'est donc essentiellement une affaire bidimensionnelle et non pas tridimensionnelle.

Des conditions analogues ont été observées par Cochrane (1936) lors du dépôt orienté de films de cobalt et de nickel sur un monocristal de cuivre. Cuivre et nickel cristallisent tous deux dans le mode octaédral du système cubique avec les paramètres $a_{Cu} = 3{,}61$ Å pour le cuivre et $a_{Ni} = 3{,}52$ Å pour le nickel. L'accolement lors du dépôt électrolytique se fait suivant la même loi que dans le cas de l'aluminium et du platine : coïncidence des faces (001) et des rangées [001] dans les deux cristaux.

La diffraction des électrons met en évidence que le paramètre des premiers plans réticulaires de nickel déposés au contact du cristal de cuivre et dans son voisinage immédiat est de 3,60 Å au lieu de 3,52 Å. Ici aussi, c'est donc le cristal de cuivre qui impose son paramètre et oblige le nickel dans le voisinage à élargir sa maille élémentaire du plan (001) (côté de la maille de nickel 3,60 Å au lieu de 3, 52 Å).

Natta (1935) qui a étudié de nombreux dépôts métalliques orientés sur un monocristal de cuivre, a pu également mettre en évidence cette zone de transition. Elle lui a paru caractérisée par le fait que les paramètres du cristal porté y sont modifiés (agrandis ou rapetissés suivant les cas) dans le plan d'accolement de manière à se rapprocher très étroitement des paramètres correspondants du cristal porteur.

Bien que l'on n'ait pas de preuves expérimentales à ce sujet, il paraît raisonnable d'admettre que les conditions, observées dans le cas de l'épitaxie d'un métal sur un autre métal, soient une propriété commune à tous les groupements épitaxiques quelle que soit leur nature. Tous doivent posséder, au contact du cristal support avec le cristal porté, une zone transitoire affectant les premiers plans réticulaires du cristal porté et dans laquelle le réseau du cristal porté se trouve dans un état de contrainte et de déformation dû à l'action exercée par les particules du dernier plan du cristal porteur. L'existence d'une pareille zone constitue pour l'édifice complexe des deux cristaux orientés vraisemblablement une région de moindre résistance. C'est cette dernière qui permet d'expliquer pourquoi presque toujours la cohésion entre cristal support et cristal porté est moindre que la cohésion de l'un et l'autre des deux cristaux pris isolément.

La tolérance permise dans la différence des deux réseaux dans le cas de l'épitaxie d'un métal sur un autre est de l'ordre de 15 % du paramètre de la maille élémentaire du métal support.

2) Si les conditions d'orientation sont relativement simples dans le cas métal-métal, elles sont plus compliquées quand le cristal support est constitué par un cristal ionique, tel qu'un clivage de sel gemme ou un clivage de calcite.

De nombreuses expériences ont montré que *deux* conditions semblent nécessaires pour que dans ces cas, il y ait épitaxie.

D'une part, comme dans le cas métal-métal, il est indispensable qu'il existe, à une certaine tolérance près, une identité approchée entre les deux mailles élémentaires du cristal porté et du cristal porteur ;

d'autre part, l'épitaxie ne se forme qu'au-dessus d'une certaine température, variable suivant la nature du métal déposé et du cristal support.

Comme exemple, je citerai les expériences de H. Lassen et L. Brück (1935).

Brück a déposé de l'argent à partir de vapeur d'argent dans un vide poussé sur la face d'un clivage de sel gemme maintenu à une température convenable. Dans ces conditions, l'argent s'oriente de telle manière qu'une face du cube d'un cristal d'argent coïncide avec la face (001) du clivage de NaCl ; en outre les arêtes des deux cubes du cristal d'argent et de NaCl ont même direction. La différence dans les paramètres des deux espèces ainsi orientées atteint 27,7 % (on a $a_{Ag} = 4{,}08$ Å et $a_{NaCl} = 5{,}63$ Å).

Cette grande différence dans les paramètres qui ont même direction lors de l'épitaxie peut surprendre. En effet, comme je l'ai signalé, on devait s'attendre à une orientation se faisant suivant une loi différente : coïncidence de deux faces du cube dans les deux espèces, mais rotation du cube d'argent de 45° autour de la verticale par rapport au cube de NaCl ; la rangée [100] de AgCl a alors même direction que la rangée [110] de NaCl. La différence des paramètres (3,97 Å pour NaCl et 4,08 Å pour Ag) n'est plus que de 2,5 %.

Or, l'expérience montre que l'orientation se fait avec l'argent et toute une série nombreuse d'autres métaux, de telle sorte que les arêtes du cube du métal soient parallèles aux arêtes du cube de NaCl.

Il s'ensuit que l'épitaxie ne se fait pas dans la position qui, du point de vue de la quasi-identité des distances réticulaires dans les deux espèces, serait la plus favorable. D'où la supposition que quelque chose d'autre — inconnue actuellement — que les conditions géométriques des réseaux des deux espèces, intervient pour déterminer l'épitaxie.

En ce qui concerne la température en quelque sorte critique en dessous de laquelle il n'y a pas d'épitaxie, Brück a trouvé expérimentalement par tâtonnements qu'elle a les valeurs suivantes pour les différents métaux :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ni | 370° C | (3,52 Å) | (paramètre | de la maille | élémentaire) ; |
| Cu | 300° C | (3,60 Å) | — | — | — |
| Pd | 250° C | (3,86 Å) | — | — | — |
| Al | 440° C | (4,04 Å) | — | — | — |
| Au | 400° C | (4,07 Å) | — | — | — |
| Ag | 150° C | (4,08 Å). | — | — | — |

Pour trois métaux : Fe, Co et Cr, Brück n'a pu déterminer cette température parce que le sel gemme se sublime vers 540° C dans le vide et qu'en dessous de 540° C le sel gemme n'oriente pas ces trois métaux.

On retrouve des conditions analogues avec d'autres cristaux supports ioniques, comme l'a montré Uyeda (1940, 1942).

La cause qui détermine cette température d'épitaxie pour un métal et un substratum cristallisé donné reste jusqu'à présent inconnue.

On a suggéré que cette température était indispensable pour provoquer une dilatation du réseau. Or cette dilatation ne peut guère jouer un rôle important puisque la constante du réseau du cuivre n'augmente qu'un peu plus de 1 % entre 18° et 77° C ce qui est tout à fait négligeable en comparaison de la tolérance permise lors de l'épitaxie. Retenons toutefois l'observation de Brück qui trouve qu'en général le plan le plus dense du métal qui se dépose tend à se disposer parallèlement au cristal support à une température relativement basse ; c'est ensuite le plan suivant le plus dense qui s'orienterait à une température plus élevée et ainsi de suite. Il y aurait donc une relation entre la densité réticulaire du plan d'accolement dans le métal qui se dépose et la température d'épitaxie.

Suivant Neuhaus (1950), cette température d'épitaxie serait fonction de l'énergie du réseau de la substance orientée ; cet auteur voit dans le dépôt épitaxique le résultat d'une véritable réaction à deux dimensions.

Un travail très important et détaillé sur ce sujet a été publié en 1953 par Engel Olive qui apporte une explication plausible de l'épitaxie.

Le raisonnement d'Engel est le suivant : Si dans l'épitaxie d'un métal déposé à partir de sa vapeur sur un clivage de sel gemme la première couche déposée est constituée par des atomes du métal, sous l'influence des ions du substratum ces atomes électriquement neutres vont donner des dipôles ; les forces de liaison qui existeront entre le dépôt et le support seront des forces électrostatiques agissant entre ions et dipôles. Si, par contre, on admet que les atomes de métal de la première couche sont ionisés, on aura entre support et dépôt des forces électrostatiques agissant entre les ions du substratum et les ions du métal déposé.

Or, Engel admet que lors de l'épitaxie ces deux mécanismes jouent successivement : quand les atomes neutres du métal arrivent à la surface du substratum, ils sont dans un premier temps transformés en dipôles et retenus à la surface par les forces agissant entre ions et dipôles. Dans un second stade, les atomes de métal ainsi retenus perdent définitivement un ou plusieurs électrons et sont transformés en ions. Dès lors une véritable réaction à deux dimensions peut alors se produire entre les ions du métal déposé et les anions du substratum, de sorte qu'à l'interface dépôt-cristal porteur on aura trois couches : sel du substratum, couche monoatomique de sel métallique déposé, métal déposé.

Si cette explication est valable, on voit que la température d'épitaxie doit être fonction du potentiel d'ionisation des métaux respectifs. Bien entendu, il ne saurait être question d'une ionisation thermique des atomes neutres à la température d'épitaxie. Mais comme le démontre Engel, l'effet combiné de l'énergie thermique libéré par le cristal support porté à la température d'épitaxie avec l'existence de pièges à électrons à la surface du cristal support, suffit à provoquer cette ionisation.

Si l'on considère ce qui pourrait constituer des pièges pour les électrons on est amené à admettre d'après ce que l'on sait sur les centres colorés (centres F) dans le chlorure de sodium que ces pièges sont constitués par des emplacements d'ions de chlore vacants. Des mesures de densité très précises donnent à penser que par $cm^3$ le réseau de NaCl doit contenir environ $3{,}0 . 10^{18}$ lacunes ou places vacantes. Même en admettant qu'une partie de ces lacunes est constituée par des fissures submicroscopiques ou par des emplacements d'ions de sodium vacants, on voit que les pièges à électrons constitués par les ions de chlore manquants sont nombreux.

On est ainsi amené à imaginer que l'épitaxie d'une lame mince d'argent à partir de la vapeur d'argent sur un clivage de sel gemme, se fait de la manière suivante : sur la dernière couche du cristal de sel gemme qui sert de support se forme une couche monoatomique de chlorure d'argent AgCl, puis sur cette couche de AgCl se dépose une ou plusieurs couches d'ions d'argent et ensuite il y a dépôt d'atomes d'argent.

Il y aurait donc dans ce cas également une zone intermédiaire entre le sel gemme cristal porteur et la lame mince d'argent : cette zone comprendrait

une couche de chlorure d'argent et quelques couches d'ions d'argent.

L'épitaxie — quand celle-ci se produit — serait réalisée en deux étapes : orientation de la couche de chlorure d'argent par la surface du chlorure de sodium et ensuite orientation de l'argent par le chlorure d'argent.

Or Sloat et Menzies (1931) ont montré que le le chlorure de sodium peut orienter le chlorure d'argent : leurs structures sont du même type et les paramètres de la maille élémentaire dans les deux substances très voisins : 5,55 Å pour AgCl et 5,63 Å pour NaCl. Aussi l'orientation se fait-elle de telle manière que les faces et rangées de même notation dans ces deux espèces ont mêmes directions.

Wilman (1940) a montré que le chlorure d'argent peut orienter l'argent. Entre ces deux espèces il y a, quant à leurs réseaux, une relation géométrique remarquable qui explique l'épitaxie : trois paramètres de AgCl (3 × 5,55 Å = 16,65 Å) sont sensiblement identiques à quatres paramètres de Ag (4 × 4,08 Å =Å 16,32 ), d'où l'accolement régulier de ces deux espèces de telle façon que les faces et rangées de même notation soient parallèles dans les deux espèces.

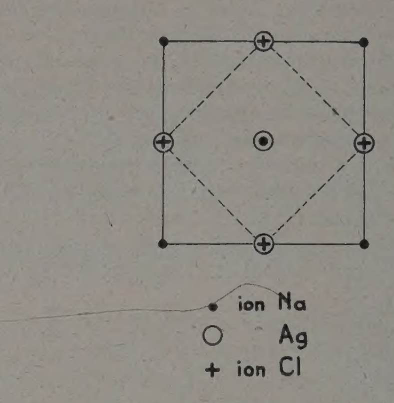
On voit par ces intermédiaires que l'on arrive à expliquer d'une manière fort satisfaisante l'épitaxie d'une lame mince d'argent par un clivage de sel gemme : elle se réaliserait par les trois couches : NaCl, AgCl et Ag.

Cette interprétation qui fait intervenir l'ionisation des atomes neutres d'argent explique en même temps pourquoi ce n'est pas entre NaCl et Ag, l'orientation qui correspondrait à la plus parfaite coïncidence des dimensions des deux réseaux qui se forme.

En effet, comme il a été dit ci-dessus, on pouvait s'attendre entre ces deux substances à une épitaxie se faisant suivant la loi suivante : coïncidence de la face (001) de l'argent avec la face (001) de NaCl ; en outre la rangée [100] de l'argent a même direction que la rangée [110] de NaCl. La différence dans les dimensions des rangées n'atteindrait que 2,5 % au lieu de 27,5 % dans l'orientation observée.

Or si ce ne sont plus des *atomes* Ag qui s'accolent sur NaCl, mais des *ions*, on voit immédiatement que malgré la coïncidence excellente des paramètres, cette orientation est impossible. Car lors de cette épitaxie un ion argent viendrait se superposer à un ion sodium du cristal NaCl. Ce qui ne saurait se produire puisque entre ion sodium et ion argent il y a une forte répulsion. D'ailleurs, le fait que cette orientation ne s'observe jamais entre l'argent et le sel gemme, appuie très fortement l'hypothèse de la transformation de l'atome d'argent en ion d'argent lors de l'épitaxie.

Mais il y a d'autres confirmations remarquables qui justifient l'hypothèse de l'ion métallique. Brück a trouvé que les métaux cubiques à faces centrées donnent sur un clivage de NaCl la même




orientation que l'argent : c'est-à-dire les cubes dans les deux espèces sont parallèles et les rangées de même notation ont mêmes directions. L'explication est identique à celle donnée ci-dessus dans le cas de l'argent.

Par contre, Brück note que les métaux de structure à cube centré prennent sur le clivage de NaCl une orientation tournée par rapport à la précédente de 45°, donc la rangée [100] du métal ayant même direction que la rangée [110] de NaCl. On voit immédiatement la raison de ce changement d'orientation : l'ion métallique qui tout à l'heure venait se superposer à l'ion sodium du cristal NaCl n'existe plus dans le cas d'un métal à cube centré ; par conséquent, la répulsion entre ions de même signe qui dans le cas des métaux cubiques à faces centrées rendait l'épitaxie impossible n'existe plus et l'épitaxie s'observe.

En résumé, d'après Engel (1953) la formation de dépôts métalliques orientés à partir de leurs vapeurs dans le vide sur des substratums cristallisés à liaisons ioniques se fait par l'intermédiaire d'une ionisation superficielle des premiers atomes de métal déposé suivie d'une formation d'un sel métallique en couche monomoléculaire. On a vu que cette hypothèse est en accord avec beaucoup de faits expérimentaux ; elle paraît légitime.

3) Des essais ont montré que l'on pouvait obtenir une lame de nickel ($a$ = 3,52 Å) orienté sur un clivage de diamant ($a$ = 3,56 Å), donc réaliser l'épitaxie d'un métal sur un cristal à liaisons homopolaires. Mais aucune étude détaillée ne s'est préoccupée de rechercher si comme dans les cas précédents l'orientation des atomes de nickel par les atomes de carbone du diamant se faisait par l'intermédiaire d'une couche de transition. C'est dire que nous ne savons rien sur cette couche de transition qui, vraisemblablement, doit exister.

### Discussion

*M. Blanc-Lapierre.* — Dans le cas d'un dépôt d'aluminium sur du platine on obtient un réseau cristallin dont la maille mesure d'abord, près de la surface du platine 3,91 Å, puis, plus loin, 4,05 Å. Je voudrais avoir une idée de la manière dont on passe d'une structure à l'autre.

*M. Royer.* — On admet un passage plus ou moins continu.

*M. Blackman.* — Les expériences de Finch et Quarrel sur le « pseudomorphisme » de l'aluminium sur le platine sont des expériences anciennes dont l'interprétation prête à discussion. Une étude des diagrammes électroniques (publiés par Finch et Quarrel) a été faite par Shishakov qui en tire les conclusions suivantes :

*a*) ces diagrammes correspondent à ceux que devraient donner l'Al cubique et le Pt, à part une petite variation de distance observée pour le platine;

*b*) de nombreux phénomènes de diffractions auxquels on aurait dû s'attendre d'après les hypothèses de Finch et Quarrel, ne figurent pas sur les diagrammes. Une étude récente faite indépendamment à l'Imperial College par M. Pashley et M. Newman arrive aux mêmes conclusions.

Je suis heureux de constater que M. Royer attire l'attention sur l'existence de l'épitaxie même quand il y a une grande différence de paramètres cristallins entre le support et le dépôt. Ceci a donné lieu à de nombreuses discussions ces derniers temps et il a été suggéré que ces phénomènes sont plutôt apparents que réels. Je voudrais souligner que tous nos travaux récents sur la diffraction électronique confirment l'existence de structures orientées avec de grandes « déformations » (« misfits »).

*M. Mayer.* — Je pourrai faire deux remarques :

1) Les résultats de Finch et Quarrel concernant le pseudo-isomorphisme de couches minces déposées, au voisinage immédiat du support, doivent être considérés aujourd'hui seulement avec réserve. Par exemple, on peut signaler que l'adaptation, signalée par Finch et Quarrel, du réseau cristallin de Zn O, déposé en couche mince, au réseau du Zn servant de support, n'a pu être confirmée par des vérifications soigneuses de ces expériences par Raether et collaborateurs.

Raether, *Z. Naturf.*, 1949, **4***a*, 582.
Raether, *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 11.
Lucas, *Proc. Phys. Soc.*, 1951, A **64**, 943.
Ehlers et Raether, *Naturwiss.*, 1952, **39**, 487.
Ehlers, *Z. Physik*, 1953, **136**, 379.
Cosslett, *Nature*, 1935, **136**, 988.
— *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **31**, 1119.
Wesenmeyer et Raether, *Naturwiss.*, 1952, **39**, 398.

2) L'hypothèse d'Engel est bien élémentaire pour le cas discuté par lui d'une couche d'Ag utilisée sur du NaCl ; elle ne convient pas, non plus, pour expliquer l'épitaxie observée dans le cas de couches fraîchement évaporées d'halogénures alcalins sur un halogénure alcalin comme support, surtout que, dans ces cas, l'épitaxie a été observée même si le désaccord entre les paramètres cristallins s'élève jusqu'à 30 %. Ceci me conduit à penser qu'on ne peut, comme on le pense habituellement, considérer comme condition primordiale d'une cristallisation orientée, la concordance entre les réseaux cristallins et les paramètres cristallins de la couche et du support.

*M. Van Itterbeek.* — Je fus frappé par le fait mentionné par M. Royer, qu'une contrainte peut apparaître dans le réseau du métal déposé.

Ceci pourrait nous faire comprendre certains phénomènes, entre autres l'apparition de la supraconductivité dans le bismuth déposé et aussi dans le bismuth massif comprimé. Le bismuth massif normal n'est pas supraconducteur.

*M. Wolfers.* — Je voudrais signaler un travail tout récent de M. Trillat et collaborateurs, contenant des résultats intéressants sur la structure des couches métalliques évaporées et sur l'épitaxie. Des couches d'or épaisses (2 000 Å) sont évaporées sur un clivage NaCl ou sur du verre, puis elles sont « rabotées » progressivement par un faisceau d'ions sous incidence rasante et examinées en même temps par diffraction électronique. On trouve toujours d'abord une couche polycristalline Au. Sur NaCl (évaporation à 400° C) on a ensuite une couche Au monocristalline, le réseau étant parallèle à celui de NaCl. Le spectre de NaCl, superposé à celui de Au apparaît progressivement. Par évaporation à froid (20° C) ou sur support amorphe on ne trouve pas de couche monocristalline mais une sorte de structure fibreuse, l'axe [110] étant normal à la face (002) de NaCl.

## BIBLIOGRAPHIE


Brück (L.), *Ann. Physik*, 1936, **24**, 233.
Cochrane (W.), *Proc. phys. Soc.*, 1937, **48**, 723.
Engel (O. G.), *J. Research Bur. Stand.*, 1953, **50**, 249-261.
Finch (G. I.) et Quarrel (A. G.), *Proc. roy. Soc.*, Sér. A, 1933, **141**, 398.
Lassen (H.) et Brück (L.), *Ann. Physik*, 1935, **22**, 65-72.
Natta (A. G.), *Naturwiss.*, 1935, **30**, 257.
Neuhaus (A.), *Naturwiss.*, 1950, **16**, 31.
Royer (L.), *Ann. Physik*, 1935, **23**, 16-17.
Sloat (C. A.) et Menzies (A. W. C.), *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 2004.
Uyeda (R.), *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1940, 1942, **23**, 1023 et **24**, 809.
Wilman (H.), *Proceed. Phys. Soc.*, 1940, **52**, 323.

# LES STADES INITIAUX DE LA FORMATION DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES OBTENUES PAR VAPORISATION THERMIQUE SUR UNE SURFACE CRISTALLINE

Par M. BLACKMAN.

**Summary,** — A number of metals have been evaporated on to a silver substrate with a flat (111) surface. This is carried out in the electron diffraction camera at a low rate of evaporation and the diffraction pattern is observed in the earliest stages of the formation of the deposit. Quantitative measurements of the average thickness of the deposit at different stages have been made in a particular case by using radioactive copper.

1) L'interprétation des mesures réalisées sur les propriétés physiques des films métalliques minces est considérablement favorisée par la connaissance détaillée de la structure du film. Dans les cas extrêmes on peut le considérer soit comme un monocristal, ou dans le cas opposé comme un agrégat polycristallin. Dans ce dernier cas, la dimension moyenne des cristallites et la densité moyenne du matériau sont des facteurs importants. Dans de nombreux cas cependant le film peut contenir des cristallites possédant une orientation privilégiée ; les dimensions des cristallites peuvent aussi varier dans de grandes proportions. De plus, l'espacement cristallin peut varier quelque peu pour les petits cristallites, ou bien encore dans certains cas, la structure cristalline peut être différente de celle du matériau massif.

L'étude de la structure cristalline d'un film mince pendant sa formation présente par conséquent un intérêt considérable. Dans ce cas, l'utilisation de techniques de diffraction électronique peut apporter des informations très détaillées sur certaines des propriétés d'un agrégat cristallin. En particulier, il est possible de faire des constatations sur les premiers stades de la formation des agrégats, si les conditions d'expériences sont convenablement choisies.

Il est nécessaire dans ce cas d'utiliser la méthode de réflexion, et d'employer un support aussi plat que possible. Les expériences qui ont été faites dans les derniers six mois par le Dr Pashley, M. Newman et M. Kehoe, ont eu pour but de donner des éclaircissements sur deux aspects principaux :

*a*) la détermination de la limite de sensibilité de la technique de réflexion, c'est-à-dire la plus petite épaisseur de dépôt pouvant être détectée ; *b*) les stades de croissance des films vaporisés sous des épaisseurs de 50 à 100 Å, y compris l'examen de l'orientation et des dimensions des cristallites.

2) Une grande partie du travail expérimental a été menée sur un support d'argent. Celui-ci est préparé en vaporisant de l'argent sur un mica clivé, à une température d'environ 250° C. Un étude détaillée a montré que ces films d'argent (qui ont environ 1 000 Å d'épaisseur) se présentent sous forme de monocristaux ; ils ont une surface (111) qui est suffisamment plane pour présenter une réfraction à des électrons d'une énergie de 40 keV.

Les métaux étudiés sont obtenus par évaporation sur des échantillons d'argent, dans une caméra à diffraction électronique, les conditions étant telles que le diagramme de diffraction puisse être observé pendant la vaporisation. La température du support à dans tous les cas été la température ambiante.

Les premières recherches ont été faites sur du cuivre. Ce dernier a un isotope radioactif particulièrement convenable (Cu 64) et on a utilisé du cuivre activé. Ceci permet de déterminer avec une précision raisonnable ($\sim 10$ %) l'épaisseur moyenne du dépôt, même quand celle-ci ne dépasse pas 1 Å. La surface des échantillons utilisés était d'environ 0,5 cm². La vitesse d'évaporation du cuivre radioactif était généralement voisine de 0,5 Å par unité de surface et par minute. L'angle d'incidence du faisceau électronique pouvait être réduit jusqu'à environ 1/3°, ces très petits angles étant utilisés à détecter la première apparition de dépôt de cuivre. Le diagramme de diffraction du cuivre fut d'abord observé à une épaisseur moyenne de 0,8 Å. Le cuivre était orienté parallèlement au support d'argent. C'est-à-dire avec son plan (111) parallèle à celui de l'argent, et avec les directions (1$\bar{1}$0) et ($\bar{1}$10) parallèles à la direction (1$\bar{1}$0) de l'argent. L'espacement du cuivre était différent de sa valeur normale (supérieure de 1 % environ). Le cuivre avait la forme de noyaux plats de dimensions latérales d'environ 60 Å, et haut de 12 Å. Les dimensions des noyaux n'ont pas paru changer au cours du temps qui a suivi la vaporisation, mais leur nombre était évidemment croissant. A une épaisseur moyenne d'environ 5 Å, un diagramme en anneaux apparut de même qu'un diagramme constitué de points, et la proportion des cristaux de cuivre orientés arbitrairement croissait ensuite constamment jusqu'à ce que le diagramme devienne en grande partie celui du cuivre polycristallin.

3) Une série d'expériences similaires ont été faites avec un grand nombre de corps déposés sur des films d'argent comme support. Dans ce cas les mesures indépendantes de l'épaisseur du dépôt ne purent être faites par suite du manque de traceurs radioactifs convenables. Il est cependant possible de faire des estimations sur l'épaisseur moyenne de la couche. Celle-ci s'obtient en notant l'angle d'incidence pour lequel le diagramme de diffraction dû au support disparaît. Toutes ces expériences ont été faites à la température ambiante. Dans un grand nombre de cas, l'orientation au hasard fut seule observée. Le diagramme de diffraction présentait de (larges) anneaux, même dans les stades initiaux. Ce sont les cas du barium et du calcium, de l'aluminium, du cobalt, du fer, du chrome, du palladium et du tellure. La plupart des diagrammes pour le nickel présentaient des anneaux correspondant à une structure polycristalline, mais il y avait un diagramme évanescent dû à une orientation analogues à celle du cuivre. Le germanium a donné des anneaux exceptionnellement larges, comme ceux du silicium. Ceci est conforme avec ce qui a été trouvé par d'autres chercheurs sur d'autres supports polycristallins ; le diagramme est en accord avec des dimensions cristallines ne dépassant pas beaucoup la cellule unité cubique. Aucun dépôt ne fut obtenu dans ces expériences avec le zinc, le cadmium ou le magnésium ; ceci concorde avec les expériences d'autres chercheurs opérant à faible vitesse d'évaporation.

Parmi les cas qui présentent une orientation bien définie sur l'argent, les plus intéressants sont ceux du plomb, du thallium et de l'étain.

Dans les stades initiaux (1 Å ou moins), le plomb est orienté parallèlement à l'argent. Il se présente sous la forme de noyaux plats et la valeur de son espacement est inférieure à la valeur obtenue aux rayons X, d'environ 2 %. Le diamètre des noyaux est d'environ 80 Å. La hauteur est incertaine car on observe un diagramme étendu de raies. Le type de diagramme demeure inchangé suivant l'épaisseur des dépôts jusqu'à environ 10 Å, le diagramme du plomb augmentant en intensité. Aux environs de cette épaisseur, il apparaît un diagramme en anneaux, comprenant des anneaux fins (dimensions de cristallites : environ 100 Å). Pour des films plus épais, on obtient un diagramme de points avec la même orientation que précédemment (c'est-à-dire, les noyaux ayant une taille et une forme différentes) avec, en même temps, un diagramme intense d'anneaux fins.

Le comportement du thallium est analogue à celui du plomb. On trouve une orientation bien définie pour les couches les plus fines le diagramme étant en accord avec la structure hexagonale du thallium. L'espacement $a$ pour le thallium est un peu plus faible que la valeur obtenue par les rayons X (d'environ 4 %). Les changements qui interviennent quand on augmente l'épaisseur sont analogues à ceux donnés pour le plomb.

Le plomb et le thallium montrent qu'il y a un effet de contamination dans la caméra, dans le sens que, l'apparition de gros noyaux (diagrammes de points et d'anneaux fins) tend à disparaître aux plus basses vitesses d'évaporation (environ 1 Å par minute et par surface d'échantillon). A environ trois fois cette vitesse, et au-dessus, l'évolution est toujours conforme à ce qui a été décrit précédemment.

Les premiers signes d'une couche vaporisée d'étain consiste en l'apparition d'un diagramme d'anneaux larges ; celui-ci persiste jusqu'à une épaisseur de quelques angströms. A ce stade, il y a un changement soudain dans la nature du diagramme. Un diagramme consistant en quelques points fins apparaît, bien que les larges anneaux subsistent. En continuant à faire croître l'épaisseur, le diagramme de points s'étend et des anneaux fins apparaissent, ceux-ci correspondant à des dimensions de cristallites d'environ 100 Å ou plus. Le diagramme de points correspond à la structure tétragonale de l'étain, avec le plan c-a parallèle à la surface (111) de l'argent. Plusieurs orientations équivalentes conduisent au diagramme étendu qui est observé.

A côté des métaux qui présentent des orientations bien définies, il est des cas dans lesquels l'orientation finale est fibreuse. Tels sont l'antimoine et le bismuth. Les stades initiaux et finaux montrent une différence marquée. Les premiers stades sont caractérisés par un diagramme en anneaux larges ; à une épaisseur moyenne d'environ 5 Å, des diagrammes de points et d'anneaux fins apparaissent ; les variations du diagramme de points lors du changement d'azimut montrent la structure fibreuse. Pour le bismuth, les anneaux sont fins et les deux types de diagramme indiquent une dimension très importante des cristallites, environ 100 Å ou plus. Ce diagramme composé persiste pour des couches plus épaisses. Dans le cas de l'antimoine, les anneaux sont toujours larges et disparaissent graduellement quand l'épaisseur de la couche croît, laissant le diagramme à points caractéristique de l'orientation fibreuse.

Le sélénium et le tellure présentent tous les deux un diagramme de points et un diagramme d'anneaux diffus en même temps, et ce caractère persiste pour les films plus épais (au-dessus de 100 Å). Le diagramme de points indique une orientation définie, bien que les détails n'en soient pas encore déterminés. La persistance d'anneaux diffus suggère que deux formes stables sont présentes simultanément.

Un certain nombre d'expériences sont poursuivies sur les stades initiaux de la formation des films métalliques minces sur des supports cristallins non métalliques, en particulier argent et

cuivre sur mica et sur sel gemme. Ces films sont examinés à des températures différentes en utilisant un four dans l'appareillage à diffraction électronique.

---

## DISCUSSION

*M. Mayer.* — Avez-vous jamais observé des aspects de diagrammes de diffraction correspondant à de l'oxyde de cuivre, ou d'un autre métal, parmi ceux que vous aviez étudiés ?

Stahl. *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1 ; 1949, **20**, 8.
Stahl und Wagener, *Z. techn. Phys.*, 1943, **24**, 280.

et plusieurs autres :

Beeching, *Phil. Mag.*, 1936, **22**, 938.
Lark Horowitz, Purcell et Yearian, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 123.
Kamogawa, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 91.

ont montré qu'il est presque impossible d'avoir des dépôts non oxydés de métaux facilement oxydables par vaporisation dans le « vide dynamique » des caméras de diffraction normales.

*M. Blackman.* — Peut-être pour le cuivre, pas pour les autres métaux.

*M. Crittenden.* — Avez-vous pu préparer des films constitués par un monocristal continu par condensation sur un support cristallin ?

*M. Blackman.* — Nous avons obtenu ce que nous croyons être des monocristaux d'argent par évaporation sur du mica (à 250° C environ). Ils donnaient des bandes de Kikuchi nettes. Il est cependant possible qu'il y ait eu de nombreuses frontières intercristallines. Des résultats similaires ont été obtenus avec du cuivre, de l'argent et de l'or sur NaCl et KBr à température élevée.

*M. Perrot.* — Je voudrais savoir si l'énergie du faisceau électronique n'influe pas sur l'orientation des cristaux ?

*M. Blackman.* — Nous utilisions des faisceaux de très faible énergie, insuffisante pour chauffer la surface.

*M. Vodar.* — Avez-vous fait un nettoyage ionique de la surface avant la projection ?

*M. Blackman.* — Non.

*M. Vodar.* — L'adhérence des premiers atomes pourrait dépendre beaucoup de la présence des gaz absorbés, et, à ce point de vue, le nettoyage ionique joue un rôle important. La structure lacunaire des dépôts très minces serait peut-être favorisée par la présence de gaz absorbés.

Quelle est la distance de la source d'évaporation de la surface dans vos expériences ?

*M. Blackman.* — Elle est de l'ordre de 15 cm.

*M. Vodar.* — Je pense qu'un faisceau de faible ouverture (c'est-à-dire plus exactement une source vue sous un angle faible à partir d'un point de la surface à recouvrir), favoriserait la formation d'ombres sur une surface, nécessairement non parfaitement plane, et que cela aussi provoque l'apparition d'agrégats (régions éclairées). (Il cite les travaux de plusieurs Américains qui ont également insisté sur l'importance d'une source large pour obtenir un dépôt uniforme.)

*M. Blackman.* — L'échantillon était perpendiculaire au faisceau moléculaire pendant l'évaporation.

*M. Van Itterbeck.* — Je voudrais signaler que Bückel, en Allemagne, a utilisé une caméra à basse température. Il a trouvé une structure orientée pour les métaux déposés à basse température.

Je désire également signaler qu'au laboratoire de la Shell, à Amsterdam, on a trouvé une structure orientée pour du nickel déposé à — 196° C.

*M. Néel.* — Avez-vous fait des dépôts au-dessous de la température ambiante ? Avez-vous une idée de ce qui devrait se passer dans ce cas ?

*M. Blackman.* — Aucune expérience n'a encore été faite au-dessous de la température ambiante. Dans le cas de substances présentant une orientation sur des supports cristallins à la température ambiante ou au-dessus, je suppose que lorsque la température est abaissée, l'orientation devient plus désordonnée, et la taille des cristaux plus petite.

# TECHNIQUES DE PRODUCTION DE FILMS MÉTALLIQUES MINCES PAR CONDENSATION DE VAPEUR (1)

Par CRITTENDEN E. C. Jr. et HOFFMAN R. W.

**Summary.** — Purity of the material, protection from chemical reaction with residual gas after deposition, crystal size and preferred orientation, crystal imperfections, mechanical stress, roughness and agglomeration are discussed. The transition metals are well behaved, the noble metals poor, and Zn, Cd and Hg very difficult to deal with as regards producing smooth surfaced films down to a few atoms thick. Results for Cu and Ni are reported in some detail.

Le but général qui a stimulé les travaux dont le compte rendu est donné ici, a été l'étude des propriétés électriques et magnétiques de films de métal unis et fins. La préparation par condensation de vapeur de films approchant cet idéal a entraîné l'étude de nombreuses autres propriétés physiques. Celles-ci sont : pureté du matériau, protection contre les réactions chimiques avec le gaz résiduel après dépôt, taille du cristal, orientation préférée des spécimens polycristallins, imperfections du cristal, tension mécanique dans le film, rugosité et agglomération. L'évaluation et le contrôle de ces autres propriétés forme la partie principale du problème expérimental qu'est l'étude des propriétés électriques et magnétiques des films fins.

Faisons d'abord mention de ce qui est évident : pendant le dépôt par condensation de vapeur, le débit d'arrivée des atomes du métal à étudier doit être considérable par rapport au débit d'arrivée des atomes du gaz résiduel. Ceci impose l'emploi d'un vide aussi parfait que possible et un taux de dépôt élevé. Avec certains métaux, par exemple avec le Ni, des difficultés de source limitent le taux de dépôt. Pour d'autres un taux élevé est facilement atteint : tel est le cas avec le Cu. Un régime de croissance de l'épaisseur du film de 60 Å/s a été employé dans la majeure partie des travaux rapportés ici. La pression du gaz résiduel fut maintenue au-dessous de $3 \times 10^{-6}$ mm de mercure. Ce vide donne un taux atomique maximum de contamination par les impuretés du gaz résiduel que le calcul permet d'évaluer à 15 %, en supposant que le gaz résiduel ait un poids moléculaire de 28 et en supposant que toutes les molécules incidentes adhèrent. Probablement, dans bien des cas, moins de 100 % des molécules entrant en collision adhèrent, si bien que la contamination sera moindre que cela.

Des pressions n'excédant jamais $3 \times 10^{-6}$ à la pointe de condensation ont été obtenues dans un système de 100 litres de volume par 12 heures de dégazage de toutes les parties du système à vide. Après dégazage, le système a été fermé hermétiquement à la pompe à diffusion d'huile et pompé avec une « trappe » au charbon de bois froid pendant la condensation.

Dans un vide de $10^{-6}$ mm de Hg, chaque atome à la surface d'un spécimen de Ni ou de Cu est frappé approximativement une fois toutes les quatres secondes, étant supposé un poids moléculaire de 28 pour le gaz résiduel. Ceci pourrait être désastreux pour une couche épaisse seulement de quelques atomes. Pour protéger la surface, une couche de 200 Å environ de Si O a été déposée quelques secondes après la fin du dépôt de métal. On a trouvé que cette couche protégeait excessivement bien, même sous pression atmosphérique. Les couches de Ni ne perdirent que quelques couches atomiques en épaisseur dans l'espace de plusieurs jours sous la pression atmosphérique de l'air, comme on le déduit de la conductivité électrique.

Le comportement d'un métal qui tend à suivre la forme cristallographique de la sous-couche est bien connu. Dans ces travaux ci nous avons jugé désirable d'éviter ce problème en employant une sous-couche de structure quelconque telle que le verre. Nous avons trouvé que ceci donnait des cristaux de Ni orientés au hasard, tels qu'observés par la diffraction des rayons X sur des spécimens épais d'environ 1 000 Å. L'emploi de verre poli au feu évitait le problème des gradins dans la surface, ce qui pourrait bien se présenter pour des supports monocristallins clivés. De tels gradins rendraient très difficile l'étude de la conductivité électrique de films très fins. Williams et Backus [1] ont étudié l'égalité de surface du verre poli au feu et ne trouvent aucuns gradins, alors qu'ils estiment qu'un gradin de 5 Å se révèlerait par leur technique. Le dépôt du Ni dans des conditions similaires à celles employées pour l'étude de la conductivité, sauf qu'il portait sur un mince film de collodion et de SiO comblant un petit trou, indiquait une taille de particule de 25 Å ou davantage par l'analyse de la forme des raies diffractées d'électrons [2].

La majeure partie des travaux rapportés ici a été effectuée sur du nickel. Ces mêmes spécimens furent utilisés pour l'étude du comportement ferromagnétique. Le nickel possède un certain nombre d'avantages magnétiquement parlant, qui seront étudiés dans un papier faisant suite à celui-ci. Il

(1) Travail subventionné par le U. S. Office of Naval Research.

s'est aussi montré excellent en ce qui concerne sa capacité de former une plaque fine et unie. La capacité de former une plaque unie subit des changements extrêmes quand on progresse du Ni au Cu et au Zn suivant la même ligne du tableau périodique. Ni (et aussi Fe et Co) sont capables de former des films tout à fait fins et uniformes. Cu à un degré bien moindre, et Zn ne forment aucun film à moins que la température de surface ne soit abaissée jusqu'à environ — 100° C dans les cas des densités usuelles de vapeur. Ces propriétés sont

TABLEAU I

*Section restreinte du tableau périodique (forme Bohr.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| | | Pd | Ag | Cd |
| | | Pt | Au | Hg |

partagées par les éléments placés dans les deux lignes au-dessous de Ni Cu Zn dans le tableau périodique ; i. e., Pd, Ag, Cd et Pt, Au, Hg.

L'emploi de Cu, Ag ou de Au pour l'étude de la résistivité électrique semblerait être le premier choix car ces éléments sont des conducteurs de bande « *s* ». Pour cette raison une étude du procédé de la condensation du Cu a été faite.

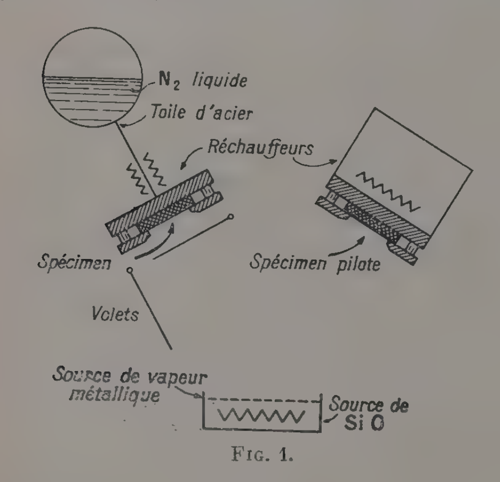



Fig. 1.

L'équipement employé pour la production d'un dépôt contrôlé est indiqué sur le diagramme de la figure 1. La source de vapeur est un filament en fil de tungstène sous la forme d'une grille plate avec de nombreux coudes en forme de v dans le plan vertical. Celle-ci est recouverte par électrolyse avec le métal pur à déposer. Les nombreux coudes en forme de v procurent un grand nombre de points définis pour la collection des gouttes de métal en fusion pendant l'évaporation, si bien que localement la masse relative de tungstène demeure considérable par rapport à celle du métal à évaporer, et la possibilité de défaillance mécanique due à l'alliage est fortement réduite. Le filament recouvert est dégazé pendant 12 heures en le portant à une température à laquelle une évaporation lente se produit. Une rapide évaporation préliminaire est aussi effectuée avant l'opération principale de façon à dégazer le plus possible les organes du système et la source.

Deux spécimens sont formés simultanément, l'un employé pour contrôler l'opération, et le spécimen primaire, exposé pendant un temps plus court en ouvrant des volets quand les conditions sont appropriées. Les sous-couches des deux spécimens sont taillées dans des lamelles de verre de microscope polies au feu. Les deux spécimens sont fixés contre du fil de plomb placé dans des rainures pratiquées dans des blocs d'acier, de façon à procurer un bon contact thermique. Chaque spécimen est muni de connections pour le courant et de « bornes de potentiel » peintes dessus avec de la peinture de platine et passées au feu. Le spécimen pilote est maintenu à une température de 250° C pour permettre la formation d'un film dont la conductivité est stable avec le temps. La température du spécimen primaire peut être contrôlée et changée rapidement en modifiant la puissance appliquée aux réchauffeurs. Les deux spécimens sont portés à une température de 275° C pendant 12 heures avant condensation de façon à les dégazer. Le spécimen primaire est refroidi à la température de dépôt juste avant une opération. L'opération du dépôt se passe comme suit : le dépôt est commencé en chauffant la source filament. La conductivité du spécimen pilote est continuellement enregistrée. Quand le taux de croissance d'épaisseur correspond à 60 Å par seconde, le volet placé devant le spécimen primaire est ouvert par une pulsation électrique communiquée à un raccord fusible. Cette pulsation est enregistrée sur l'enregistreur de conductivité. Peu de temps après un deuxième volet se ferme, enregistrant sa pulsation sur l'enregistreur de conductivité. Le courant au filament est coupé, un autre raccord fusible fond pour de nouveau ouvrir le volet qui vient de se fermer, et un troisième volet est enlevé de devant un creuset brûlant de SiO et la surface de métal du spécimen est revêtue d'une épaisseur d'environ 200 Å de SiO. Cette épaisseur est indiquée par les franges d'interférence à la surface d'un verre d'épreuve. La fraction de l'épaisseur du spécimen pilote qui s'est déposée sur le spécimen primaire est déterminée par les pulsations de l'enregistreur de conductivité. L'épaisseur absolue du spécimen pilote a été calibrée en dissolvant le métal déposé et en employant une méthode chimique utilisant la colorimétrie quantitative avec un spectrophotomètre. L'épaisseur du spécimen primaire est connue à moins de $\pm$ 2 % environ d'erreur par cette technique.

Une étude du processus du dépôt pour le Cu a été faite avec l'équipement qui vient d'être décrit, sauf que la conductivité du spécimen primaire en

fonction du temps après l'ouverture du premier volet a aussi été enregistrée.

Pendant un certain temps aucune conductivité n'apparaît. Puis le contact se produit, quelque peu erratiquement pendant une courte période de temps, suivi par une augmentation continue de conductivité. Ce comportement indique que le dépôt initial se produit sous forme de petites masses isolées. L'apparente « épaisseur de masse » à laquelle le premier contact se produit est relevée dans

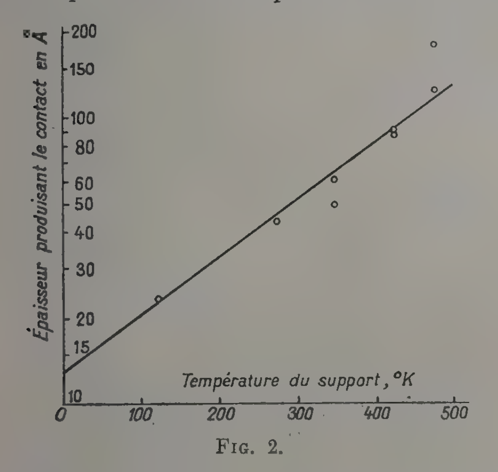



Fig. 2.

la figure 2 en fonction de la température de la sous-couche pendant le dépôt. Par épaisseur de masse nous entendons l'épaisseur qui serait obtenue si le métal se présentait en une lamelle uniforme sur la surface. Le température la plus basse à laquelle ceci a été effectué jusqu'à présent est de 120° K. Pour l'échelle choisie les points tombent sur une ligne approximativement droite. L'extrapolation à 0° K donne une plus petite épaisseur de 12 Å. Des travaux sont en cours pour porter les mesures à des températures plus basses. Cette extrapolation n'est sans doute pas justifiée en détail mais un « regard » qualitatif envers un mécanisme possible indique que très probablement l'épaisseur de masse pour un contact à zéro degrés Kelvin est encore finie.

Le comportement du Cu est tel qu'il semble que les atomes incidents émigrent à la surface du verre, mais qu'ils cessent cette émigration quand ils entrent en contact avec un autre atome de Cu ou avec un cristal de Cu qui a déjà commencé à se former. Avec une mobilité élevée, un petit nombre de gros cristaux devraient se former. Une réduction de la mobilité devrait réduire le nombre de cristaux formés en noyaux et par conséquent réduire l'épaisseur de masse à laquelle le contact électrique se produit. Puisque les atomes incidents de Cu ont une énergie cinétique d'approximativement 5kc/mol., il est douteux qu'un abaissement de la température de la sous-couche jusqu'au zéro absolu réduise la migration en surface à zéro.

Pour le Zn, Cd et Hg, les effets de migration en surface sont extrêmes. Les observations pour le Zn et le Cd indiquent une grande pression de vapeur car une ré-évaporation existe jusqu'à une température de la sous-couche atteignant — 100° C environ. Au-dessus de cette température aucun film ne se forme à l'exception de cristaux isolés aux points où des grains de poussière ou autres impuretés ont été laissés à la surface du verre. Il y a lieu de croire qu'il serait extrêmement difficile de former un film uni et très fin de ces éléments.

Une augmentation du taux de croissance du film devrait réduire la rugosité. Ce facteur n'a pas encore été évalué quantitativement bien que quelques vagues tentatives indiquent une légère réduction en épaisseur de masse pour le contact, avec une augmentation du taux de dépôt environ quintuplée pour le Cu.

La sous-couche en particulier peut très bien avoir un effet profond. Une énergie agglomérative plus élevée entre la sous-couche et les atomes incidents peut être obtenue par l'emploi de matériaux pour la sous-couche autres que le verre spécial employé ici. Il a été rapporté que c'est le cas [3] pour la « face 100 » du sel gemme et du nickel, la similarité de la fréquence de cristal étant croit-on responsable.

Dans le cas du nickel l'épaisseur de masse pour le contact électrique est d'environ 5 Å à 75° C. Un abaissement de température pourrait probablement réduire cette épaisseur, mais un autre effet se présente, qui est considérable pour le nickel. Les films de métal formés à partir de la vapeur sont généralement dans un état de tension élastique [4]. Les mesures de cette tension pour des films d'une épaisseur de l'ordre de 1 000 Å sont montrées dans

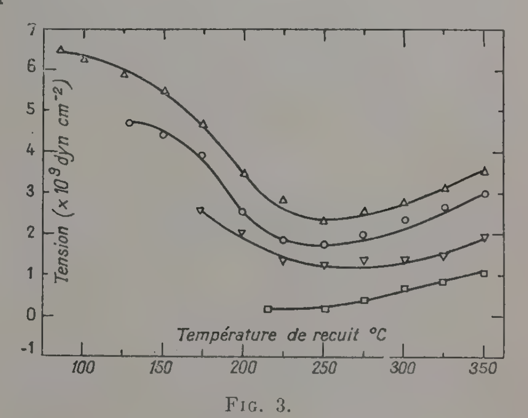



Fig. 3.

la figure 3. Les tensions ont été déterminées en observant le léger changement de la courbure de sous-couches de mica résultant du dépôt. Pour les dépôts au-dessus de 25° C, où les mesures ont été faites, une partie de la tension est due à la simple dilatation différentielle. Cette partie de la tension a été soustraite avant de porter la tension sur la

figure 3. Pour les quatres courbes montrées, le point de température le plus bas pour chacune d'elles est la température de dépôt. Un abaissement de la température de dépôt augmente la tension initiale et conduit à la fracture aux environs de 25° C. Pour cette raison 75° C a été choisi comme étant la température pratique la plus basse pour le dépôt du nickel. Le mécanisme de la tension initiale est croit-on, la formation et perte ou réarrangement des imperfections dans le métal pendant le dépôt [5]. Dans la figure 3 les points au-dessus de la température de dépôt sont les températures auxquelles on a donné aux spécimens des recuits de 15 minutes. Le recuit a été effectué aux températures spécifiées et les observations de la courbure faites à 25° C dans un four à vide sans retirer les spécimens entre les recuits. Le comportement de la tension à la recuite est aussi, croyons-nous, dû aux modifications des imperfections dans le métal [6].

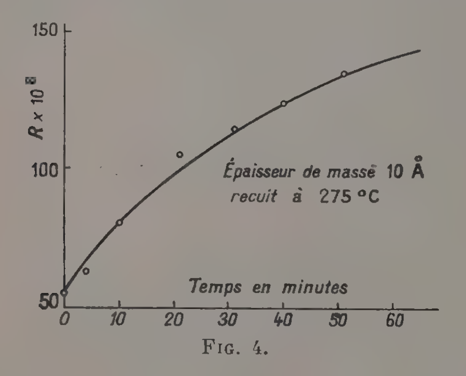



FIG. 4.

L'observation de la résistance électrique des films de nickel en fonction du temps pendant la recuite après dépôt, donne des renseignements intéressants. La figure 4 montre la résistance en fonction du temps pour un film ayant une épaisseur de masse de 10 Å. Ce film était assez épais pour opérer un contact électrique, mais sa résistance électrique s'élève à la recuite. Ceci est conforme à l'opinion qu'un film composé de grains de forme irrégulière et séparés par des fissures devrait se former en sphères isolées pour réduire son énergie de surface à la recuite.

La figure 5 montre la résistance divisée par la résistance après le commencement du recuit en fonction du temps, pour 3 films : 22 Å, 142 Å, 1 150 Å. Il est à noter que l'inclinaison initiale est la plus grande pour les spécimens les plus fins. La diminution de résistance pour les très épais spécimens, 1 150 Å, est probablement presque entièrement due à la perte des imperfections du cristal pendant le recuit. Une telle diminution de la densité des imperfections doit aussi se produire dans les spécimens plus minces, mais le taux plus rapide de l'abaissement de résistance pour les films plus fins indique que quelque chose d'autre se produit, probablement un aplatisssement des films. On s'attendrait à ceci pour un film rugueux bien qu'homogène, puisque par aplatissement il réduirait son énergie de surface. Il est intéressant que cet aplatissement se produise bien que le film soit pris en sandwich entre le verre et le SiO. La réduction plus rapide dans les films plus fins pourrait bien se produire parce que la perte des imperfections est peut-être plus facile pourl es couches plus minces par diffusion sux surfaces. Cependant ceci est quelque peu compensé par la dispersion à la surface qui fait qu'un changement dans la résistivité du mètal du film a un effet réduit sur la résistance du spécimen.

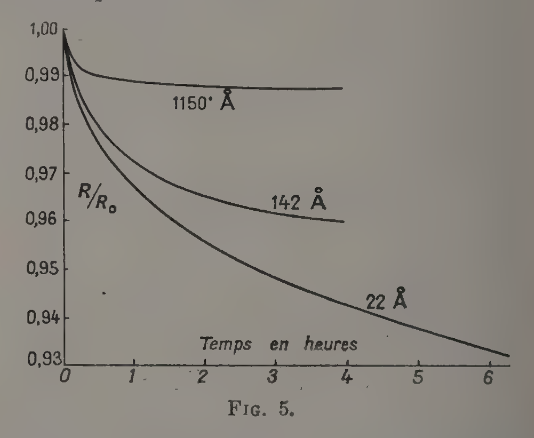



FIG. 5.

Les films d'environ 15 Å, et plus épais, perdent de la résistance par le recuit. Ceci ne signifie pas qu'un film de 15 Å est une feuille complètement uniforme et unie. Cependant, à une épaisseur de 20 Å le taux de perte de résistance par le recuit est très rapide, comme indiqué pour 22 Å dans la figure 4. Ceci vient appuyer l'évidence qui sera donnée dans un papier suivant, que les films produits par ces techniques sont unis jusqu'à environ 8 Å, i. e., des pointes de rugosité se projettent dans le film à environ 4 Å de chaque surface.

De façon à produire un jeu de spécimens d'épaisseurs variées, mais par contre aussi identiques que possible, un cycle établi de recuites de 4 heures, à 275° C, a été choisi. Ce choix était plutôt arbitraire. Le temps est assez long pour réduire le taux de changement de résistance à une faible valeur, mais toutes les imperfections ne sont pas éliminées. La résistivité finale était de 8,2 $\times$ $10^{-6}$ ohm/cm pour une masse de métal, comparée à 6,8 $\times$ $10^{-6}$ ohm/cm pour du nickel pur. Pour l'étude des effets des surfaces du film sur la résistivité, du métal entièrement libre d'imperfections n'est pas nécessaire. Une température de recuite plus élevée commencerait à approcher les températures où existerait un danger de diffusion des impuretés dans le film à partir de la sous-couche ou de l'enduit.

Les résultats déjà cités indiquent que pour obte-

nir des films unis de métal pur, le dépôt devrait s'opérer dans le meilleur vide possible, à un taux élevé, de façon à obtenir la pureté. Le taux élevé devrait aussi être employé en même temps qu'une température de la sous-couche aussi basse que possible de façon à obtenir la meilleure égalité de surface du film. Dans certains cas, l'effort élastique dans le film impose une limite à la diminution de la température de la surface. Les films devrait être enduits d'une couche protectrice telle que de SiO. Le dépôt devrait être suivi par une recuite pour réduire la rugosité de surface et pour éliminer les imperfections de cristal. Les métaux de transition produisent les films les plus lisses. Les métaux nobles, Cu, Ag et Au sont mauvais relativement à leur comportement en rugosité, et le Zn, Cd et Hg sont extrêmement mauvais sous ce rapport. Par l'emploi des techniques décrites, des films de nickel ont été produits sur du verre, recouverts de SiO, et qui semblent être unis dans la mesure de 4 Å sur chaque surface.

---

## DISCUSSION

*M. Colombani.* — Je pense que des couches de 50 Å protégées par 200 Å de SiO peuvent présenter une certaine diffusion des atomes de SiO dans la couche qui peut gêner la mesure des cycles d'hystérésis surtout que l'ensemble est porté à 200-250°.

*M. Crittenden.* — Des calculs approximatifs relatifs à l'importance de la diffusion de Si dans Ni pendant le recuit, montrent que cet effet n'est pas important. Cependant, Ni contient beaucoup de frontières inter-cristallines et d'imperfections de réseau qui peuvent grandement augmenter la diffusion. On n'a pas fait de mesures directes concernant les taux de diffusion et elles semblent difficiles à faire.

*M. Vodar.* — Nous avons utilisé les couches protectrices de SiO, en particulier en collaboration avec M. Feldman, notamment sur des dépôts de molybdène ; une amorce de l'état d'oxydation de Mo protégé par SiO a été faite ; il semble qu'il y a diffusion de l'oxygène à travers la couche de SiO vers le molybdène. Mais Mo est beaucoup plys oxydable que le nickel étudié par M. Crittenden ; les films non protégés de nickel exposés à l'air évoluent peu, alors que la résistance des couches minces de Mo devient, dans ces conditions, rapidement infinie.

*M. Bozorth.* — Est-ce que la vitesse de projection du film influe sur l'épaisseur critique à laquelle la conductivité apparait ? Il est possible que cette épaisseur diminue quand la vitesse de projection augmente.

*M. Crittenden.* — On pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de la vitesse de projection diminue les irrégularités de surface. 60 Å/sec était la plus grande vitesse possible pour Ni.

*M. Dufour.* — Je me permettrai d'insister à nouveau sur le nettoyage ionique dans la cloche en vue de l'obtention de couches adhérentes et propres dans le cas des épaisseurs très faibles.

*M. Crittenden.* — Le procédé de nettoyage consistait en un lavage habituel, se terminant par un lavage à l'eau distillée. L'échantillon était ensuite passé plusieurs fois à la flamme d'un bec bunzen. La lame une fois montée et le vide fait, elle était chauffée à 275° C pendant 12 heures environ.

*M. Vodar.* — Afin de pouvoir opérer avec des supports plans sans les ressauts habituels des faces de clivage on pourrait utiliser la rampe tournante formée sur certains cristaux par les spirales de croissance (notamment les cristaux de beryl).

## BIBLIOGRAPHIE


[1] Williams (R. C.) and Backus (R. C.), *J. Appl. Physics*, 1949, **20**, 98.
[2] Halteman (E. K.), *J. Appl. Physics*, 1952, **23**, 150.
[3] Collins (L. E.) and Heavens (O. S.), *Phil. Mag.*, 1954, **48**, 283.
[4] Crittenden, (E. C.), Jr. and Hoffman (R. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 349.
[5] Murbach (H. P.) and Wilman (H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1953, B**66**, 911.
— Hoffman (R. W.), Daniels (R. D.) and Crittenden (E. C.), Jr., *Proc. Phys. Soc.*, 1954, B**67**, 497.
[6] Hoffman (R. W.), Anders (F. J.) and Crittenden (E. C.), Jr., *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 231.


---

# ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES COUCHES MINCES PAR DES PROCÉDÉS OPTIQUES

Par P. ROUARD,

Laboratoire de Physique générale de la Faculté des sciences de Marseille.

**Summary.** — Purely optical methods gave the possibility to show that evaporated thin films have a granular structure, generally present a transition layer on both support and air side, and a gradient of index.

These results explain why polarimetric methods carried out to determinate simultanously optical constants and the thickness of thin films have not always given the results we could wait from them.

La plupart des travaux théoriques se rapportant à l'optique des couches minces sont basés sur la supposition que les couches sont *continues*, *homogènes*, *isotropes et limitées par deux surfaces planes et parallèles*. C'est là évidemment l'hypothèse le plus simple. Elle a permis d'expliquer la plupart des propriétés des lames et d'imaginer, en particulier, un certain nombre de méthodes de détermination des constantes optiques et de l'épaisseur basées sur des mesures polarimétriques faites, le plus souvent, en incidence oblique.

Malheureusement, les résultats expérimentaux ne sont pas toujours venus apporter leur appui à ces méthodes souvent très ingénieuses. En particulier, Försterling et ses élèves [1], à partir de mesures faites en incidence oblique, ont obtenu des épaisseurs dont la partie imaginaire n'est pas négligeable.

C'est qu'en effet, les hypothèses signalées plus haut ne constituent qu'une première approximation.

De nombreux travaux ont été effectués, dans ces dernières années, afin de déterminer la structure des couches minces. La plupart ont utilisé, dans ce but, la microscopie électronique ou la diffraction électronique. Ce dernier moyen d'étude permet, en particulier, de révéler éventuellement une structure cristalline et même d'étudier l'orientation des cristaux. Il ne semble pas cependant qu'il ait pu mettre en évidence une direction privilégiée dans le plan de la couche mince, du moins quand cette dernière est déposée sur un support amorphe. D'autre part, les électrons sont des projectiles doués d'une énergie cinétique non négligeable et la structure des couches est sensible, dans certains cas, à leur bombardement.

Je voudrais, dans cet exposé, à la lumière des résultats expérimentaux obtenus récemment au laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille, mettre en évidence l'aide que peuvent apporter des procédés purement optiques dans l'étude de cette question délicate de la structure des couches minces.

**Continuité des couches minces.** — On peut déterminer *simultanément*, par la méthode de Malé [2], les constantes optiques et l'épaisseur d'une lame mince à partir des mesures des facteurs de réflexion et de transmission faites en incidence normale. En comparant l'épaisseur ainsi trouvée avec l'épaisseur obtenue en pesant le dépôt, et en supposant que le métal en couches minces a une densité égale à celle du métal massif, on peut déterminer un *taux de remplissage* $q$, volume réel de métal contenu dans l'unité de volume de la couche mince, supposée limitée par deux surfaces planes et parallèles.

Voici les valeurs de ce taux de remplissage pour des lames minces d'or préparées par vaporisation thermique [3].

$\lambda = 5\,461$ Å

| $d_1$ (en mμ) | $T$ | $R$ | $R'$ | $\nu_1$ | $\varkappa_1$ | $d_2$ (en mμ) | $q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17,1 | 0,448 | 0,324 | 0,226 | 0,50 | 2,0 | 21,7 | 0,79 |
| 34,2 | 0,186 | 0,600 | 0,524 | 0,40 | 2,3 | 42,4 | 0,82 |
| 51,3 | 0,067 | 0,728 | 0,664 | 0,40 | 2,4 | 62,5 | 0,82 |
| 68,4 | 0,026 | 0,774 | 0,738 | 0,35 | 2,3 | 76 | 0,90 |
| 85,6 | 0,012 | 0,792 | 0,756 | 0,35 | 2,3 | 94 | 0,91 |

Pour chaque longueur d'onde sont données : dans la première colonne les épaisseurs $d_1$ déterminées par pesées ; dans les colonnes 2, 3, 4 les valeurs des facteurs de transmission $T$ et de réflexion côté air $R$ et côté support $R'$ ; dans les colonnes 5, 6 et 7 les valeurs des constantes optiques ainsi que de l'épaisseur $d_2$ déterminées *simultanément* par la méthode de Malé ; dans la colonne 8 des valeurs du coefficient de remplissage $q$.

On remarquera que, pour des couches d'épaisseur voisine de 85 mμ, le coefficient de remplissage n'est pas encore égal à 1. La structure des couches, même sous des épaisseurs relativement grandes, est donc différente de celle du métal massif. Ces différences de structure s'accentuent à mesure que l'épaisseur des couches diminue. La texture devient de plus en plus lâche et le coefficient de remplissage diminue. Ces résultats

sont d'ailleurs confirmés par les études faites au moyen du microscope électronique. Cet appareil montre en effet des surfaces constituées par des agglomérats séparés. Les dépôts sont lacunaires, comme indiqué plus haut, même pour des épaisseurs voisines d'une centaine de millimicrons.

Une autre preuve de la structure lacunaire des couches minces est fournie par les variations que subissent, en fonction de l'épaisseur, les constantes optiques de ces couches. Quand on trace en effet les courbes donnant $\nu_1$ et $\varkappa_1$ en fonction de l'épaisseur optique réelle, obtenue par la méthode de Malé, on constate que ces courbes passent chacune par un maximum, ce dernier se produisant pour une épaisseur plus faible pour $\nu_1$ que pour $\varkappa_1$ (*fig.* 1).

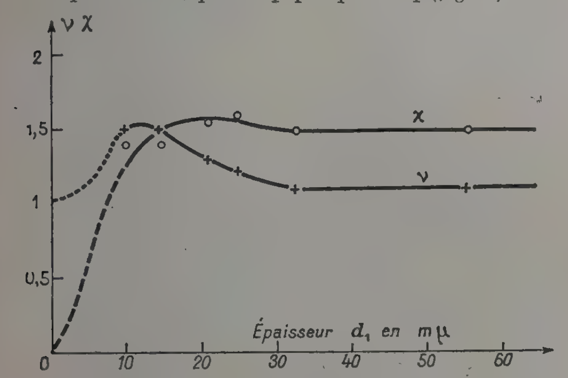



Fig. 1. — Variations des constantes optiques de l'argent en fonction de l'épaisseur, pour la radiation de longueur d'onde $\lambda = 2\ 653$ Å (Malé). En ordonnée et sur les courbes, au lieu de $\nu\varkappa$ lire $\nu_1\varkappa_1$.

Ce fait s'explique très bien, comme l'a montré Malé [2], en considérant les couches comme consti-

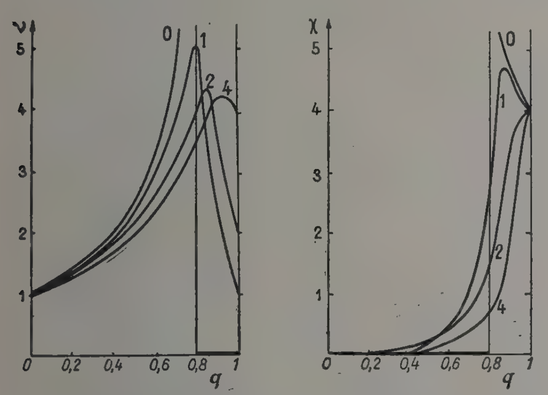



Fig. 2. — Variations des indices de réfraction et d'extinction en fonction du coefficient de remplissage $q$ de la couche mince (résultats théoriques) (Malé).

tuées par des microcristallites séparés ayant, en première approximation, les propriétés du métal massif. On peut, en effet, ainsi tracer les courbes (*fig.* 2) donnant $\nu_1$ et $\varkappa_1$ en fonction de $q$ et retrouver, tout au moins qualitativement, les résultats expérimentaux. En particulier, le maximum de $\nu_1$, lorsqu'il existe (ce qui a lieu pour $\varkappa_1 > \nu_1$) se produit toujours pour une valeur de $q$ inférieure à celle pour laquelle se produit le maximum de $\varkappa_1$.

Il semble donc que *les variations des indices de réfraction et d'extinction des corps absorbants, et en particulier des métaux, lorsqu'ils sont en couches minces, sont dues essentiellement à la structure lacunaire de ces couches.*

Du point de vue des propriétés optiques, lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente, tout se passe comme si on remplaçait progressivement une couche homogène d'air d'indices $\nu' = 1$ et $\varkappa' = 0$ par des particules non jointives d'indices $\nu$ et $\varkappa$, variables suivant le corps utilisé pour constituer la couche mince. A mesure que l'épaisseur augmente le coefficient de remplissage de la couche mince augmente.

Cette *structure granulaire* des dépôts peut aussi être mise en évidence, par la diffusion de la lumière. Il est de pratique courante, dans toutes les études sur les facteurs de réflexion, de transmission et sur l'absorption des lames minces, de négliger *la diffusion.* De fait, cette diffusion est, en général, très difficile à mettre en évidence en incidence normale. Il n'en est plus de même lorsqu'on opère en incidence très oblique. Si l'on dépose, en effet, une lame mince sur la face hypoténuse d'un prisme à réflexion totale en verre et si on l'éclaire sous un angle d'incidence supérieur à l'incidence limite verre-air, une fraction notable de la lumière incidente est diffusée dans toutes les directions à l'intérieur de la lame mince. Ce phénomène est particulièrement marqué avec des lames de fluorure de calcium d'épaisseur voisine de quelques microns. En lumière incidente monochromatique on observe, comme l'a montré P. Bousquet [4], un système de franges d'interférences très contrastées (les minima étant pratiquement nuls) dues à la lumière diffusée.

D'ailleurs, quand on regarde dans l'obscurité de telles lames éclairées par un faisceau intense de lumière blanche elles apparaissent bleuâtres.

L'hypothèse de la diffusion par des particules petites par rapport à la longueur d'onde permet d'expliquer, en première approximation, les phénomènes observés.

En plus de leur structure granulaire les lames minces présentent, en général, des *couches de transition* côté air et côté support et un *gradient d'indice*, comme si la structure côté air y était plus lacunaire, les particules y étant moins tassées.

En effet, lorsqu'on dépose sur un support transparent une couche mince transparente d'indice inférieur à celui du support et qu'on étudie le facteur de réflexion dans l'air d'une telle couche, sous incidence normale, en fonction de la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée, on observe une série de maxima et de minima. La

valeur de ces maxima, obtenus pour toutes les longueurs d'onde telles que $\delta = 2\, n_1 d_1 = k\lambda$ devrait, en théorie, être égale au facteur de réflexion du support nu

$$R_M = \left[\frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0}\right]^2.$$

Les résultats expérimentaux obtenus par P. Bousquet [5] ne s'accordent pas parfaitement avec ces prévisions théoriques. Les maxima des courbes donnant le facteur de réflexion en fonction de la longueur d'onde des lames étudiées sont nettement inférieurs au facteur de réflexion du support nu dans le cas du fluorure de calcium, comme le montre la figure 3. Ces faits sont particulièrement marqués avec des lames de fluorure de calcium d'épaisseurs comprises entre 100 et 2 000 mμ environ.

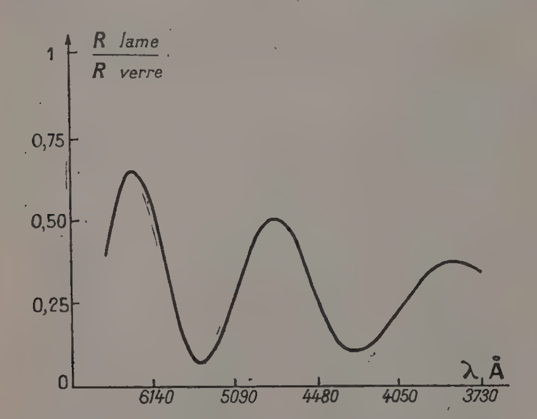



Fig. 3. — Variations du rapport du facteur de réflexion d'une lame de fluorure de calcium au facteur de réflexion du support nu en fonction de la longueur d'onde. Les maxima de cette courbe devraient théoriquement être égaux à 1 (Bousquet).

On voit que l'hypothèse de lames « *homogènes* » si commode pour édifier une théorie simple ne semble pas correspondre rigoureusement aux faits observés. Nous allons voir maintenant ce qu'il faut penser de l'hypothèse « *couches isotropes* ».

**Isotropie des lames minces. —** Les études faites par diffraction électronique indiquent que le plus souvent les couches minces, sauf quelquefois pour les très faibles épaisseurs, ont une *structure cristalline.* Il était intéressant de chercher si les études faites par des procédés strictement optiques confirmaient cette conclusion. Comme on l'a déjà noté, en effet, l'électron est un projectile capable de modifier sensiblement la structure des couches en observation, tandis que le photon paraît la respecter.

Tant qu'on opère en incidence normale et en lumière naturelle, une anisotropie possible des couches n'est pas gênante. Il n'en est plus de même lorsqu'on utilise des incidences obliques et cela explique peut-être beaucoup de mécomptes.

Optiquement parlant, si la structure des couches est cristalline, on peut se demander si l'on a affaire à des cristaux uniaxes ou biaxes. Dans le premier cas, on peut attribuer à la couche des constantes optiques différentes dans son plan et perpendiculairement à ce plan. Dans le second cas, on aurait de plus, dans le plan même de la couche, des constantes optiques, et partant des propriétés électriques, différentes suivant deux directions normales et ce fait, s'il était confirmé, pourrait conduire à des applications intéressantes.

Les couches minces, étudiées au laboratoire, ont été essentiellement des couches de fluorure de calcium, corps transparent cristallisant dans le système cubique, donc isotrope du point de vue optique, et des couches de cryolithe, corps qui, du point de vue optique, se comporte comme un cristal biaxe.

Les couches de fluorure de calcium étaient déposées par évaporation thermique sur la face hypoténuse d'un prisme de verre à réflexion totale. Si l'on éclaire une telle lame à travers le prisme par un faisceau lumineux convergent polarisé rectilignement dans un plan faisant un angle de 45° avec le plan d'incidence et si l'on étudie à travers un analyseur le faisceau sortant du prisme après avoir subi la réflexion totale sur la lame mince on observe, comme l'a montré Bousquet [6], une série de franges localisées à l'infini.

Ces franges sont rectilignes et elles se forment dans des directions correspondant à des angles d'incidence sur la surface verre-lame compris entre les deux angles limites verre-air et verre-lame. Ces franges très nettes ont des colorations qui s'inversent quand un des nicols tourne de 90°.

Ces phénomènes sont dus à des interférences à l'intérieur de la lame mince. On peut, en première approximation, les expliquer par les théories classiques.

Cependant, les franges observées expérimentalement présentent un contraste bien supérieur à celui que laissent prévoir les calculs faits dans l'hypothèse d'une couche continue, homogène et isotrope. De plus, au voisinage de l'angle limite verre-lame, les franges deviennent encore plus nettes et plus fines et leurs positions ne sont plus du tout celles que leur attribue le calcul fait à partir des hypothèses classiques.

Si l'on mesure, dans la lumière réfléchie totalement sur la couche mince, la différence de phase entre les composantes perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence et le rapport des intensités de ces deux composantes on obtient, lorsque la couche est très mince, des résultats expérimentaux à peu près conformes aux résultats théoriques, établis en supposant, comme nous l'avons dit plus haut, la lame continue, homogène et isotrope. Mais, à mesure que l'épaisseur croît, le désaccord entre

les résultats expérimentaux et les résultats théoriques apparaît et s'aggrave.

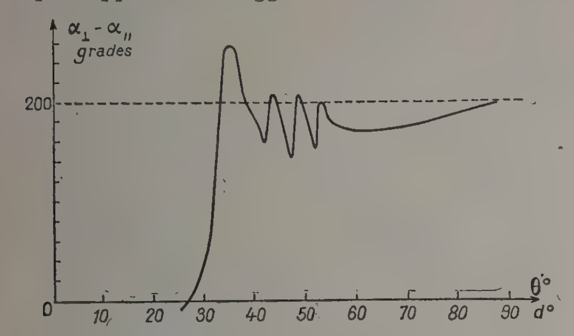



Fig. 4a. — Variations, en fonction de l'angle d'incidence $\theta_0^\circ$, de la différence $\alpha_\perp - \alpha_{||}$ entre l'avance de phase à la réflexion de la composante perpendiculaire au plan d'incidence et celle de la composante parallèle (Bousquet).

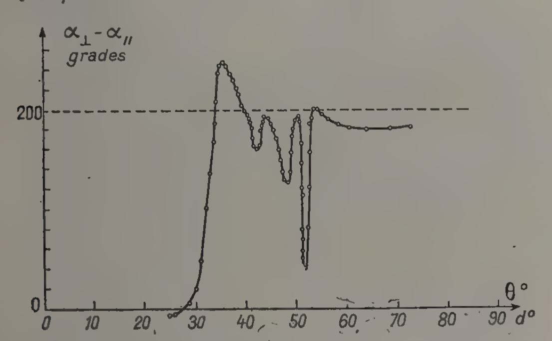



Fig. 4b. — Courbe expérimentale $\alpha_\perp - \alpha_{||} = f(\theta_0)$ correspondant à la courbe théorique ci-dessus (Bousquet).

Les figures 4*a* et 4*b* montrent, pour une couche de fluorure de calcium d'épaisseur optique $n_1\ d_1 = 14\,420$ Å, les variations en fonction de l'angle d'incidence $\theta_0^\circ$ de la différence $\alpha_\perp - \alpha_{||}$ entre l'avance de phase à la réflexion de la composante perpendiculaire et celle de la composante parallèle au plan d'incidence. On notera sur la courbe (4*b*) une oscillation très profonde qui ne figure pas sur la courbe théorique correspondante (courbe 4*a*) calculée en supposant que la couche est continue, homogène et isotrope.

Les figures 5*a* et 5*b* montrent les mêmes phénomènes pour une couche d'épaisseur 58 900 Å. On notera que les divergences entre la courbe théorique et la courbe expérimentale sont beaucoup plus accentuées que dans le cas précédent.

Ces écarts et ces anomalies sont inexplicables dans l'hypothèse des lames homogènes et isotropes. Par contre, l'hypothèse d'une faible anisotropie de la couche mince semble capable d'en permettre une explication correcte. Bousquet a pu, d'autre part, tracer les courbes donnant le facteur de réflexion $R$ de ces couches en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de l'angle d'incidence depuis 0 jusqu'à 70°, pour les deux composantes parallèle et perpendiculailre au plan d'incidence [8]. On sait que :

1° D'une part, la position des minima et des maxima doit permettre de calculer l'épaisseur optique $n_1 d_1$ de la lame.

2° D'autre part, la valeur des minima ou maxima de $R$ doit permettre de calculer l'indice.

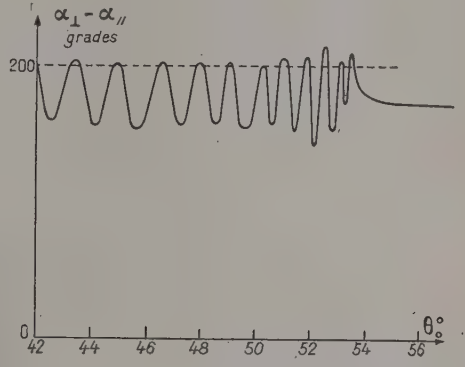



Fig. 5a. — $n_1 d_1 = 10\ \lambda$. Courbe théorique.

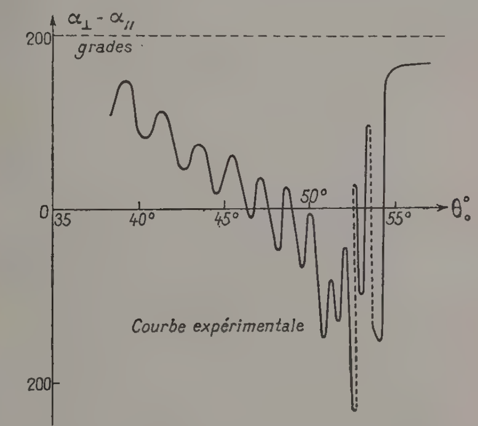



Fig. 5b. — Courbe expérimentale.

Fig. 5. — Variations, en fonction de l'angle d'incidence $\theta_0$ de la différence $\alpha_\perp - \alpha_{||}$ entre l'avance de phase de la composante perpendiculaire au plan d'incidence et celle de la composante parallèle (Bousquet.)

Épaisseur optique $n_1 d_1 = 10\ \lambda \simeq 58\,900$ Å.

En abscisse, au lieu de θ° et d° lire $\theta_0^\circ$, *d*.

Bousquet a trouvé que l'abscisse des maxima et minima de $R$ n'est pas la même pour les deux composantes ce qui implique que l'épaisseur optique $n_1\ d_1$ n'est pas la même.

Si cette variation de l'épaisseur optique était due uniquement à une différence d'indice entre les deux composantes, c'est-à-dire à une anisotropie, la différence en question devrait se retrouver lorsqu'on calcule les indices relatifs aux deux composantes à l'aide des valeurs mesurées des maxima et des minima de $R$. Or, il n'en est rien.

Le phénomène précédent n'est donc pas dû à l'anisotropie ou plutôt il n'est pas dû uniquement à l'anisotropie. Il pourrait s'expliquer en supposant qu'il existe une ou deux couches de passage.

On sait que les lames étudiées ne sont ni continue ni homogènes, nous l'avons déjà établi en étudiant les facteurs de réflexion en incidence normale. Nous avons vu que pour le fluorure de calcium l'hypothèse de l'existence de cette couches de passage est nécessaire pour expliquer les anomalies de ces facteurs de réflexion.

D'autre part, toujours pour le fluorure de calcium, l'hypothèse de la couche de passage permet d'expliquer la variation de chemin optique déjà signalée lorsqu'on passe de la composante parallèle à la composante perpendiculaire.

Une explication analogue est valable pour la cryolithe.

Dans cette hypothèse il n'y aurait pas à proprement parler anisotropie, mais il y aurait une différence de chemin optique lorsqu'on passe d'une composante à l'autre qui produirait des effets analogues à ceux d'une anisotropie réelle lorsqu'on effectue des mesures en incidence oblique. Ces effets seraient dus au fait qu'on n'obtient jamais rigoureusement des lames homogènes mais toujours des lames possédant plus ou moins un gradient d'indice et même plutôt des lames doubles ou triples.

**Conclusion.** — Il semble donc certain, à la lumière des résultats expérimentaux que je viens d'évoquer, que les lames minces obtenues par évaporation thermique ne sont continues, homogènes, isotropes qu'en première approximation.

Ces résultats permettent de comprendre pourquoi les nombreuses méthodes polarimétriques élaborées pour déterminer simultanément les constantes optiques et l'épaisseur des couches minces, en utilisant des incidences obliques n'ont pas toujours donné expérimentalement les résultats que leurs auteurs étaient en droit d'espérer. Ceci montre tout l'intérêt de la méthode de Malé qui permet cette détermination simultanée à partir de mesures faites uniquement en incidence normale.

## DISCUSSION

*M. Néel.* — Quelle est la définition de l'épaisseur optique dont il est question dans la méthode de Malé ? Quelle est en particulier l'épaisseur optique des deux couches schématiques suivantes :



Fig. 6.

*M. Perrot.* — Je pense que les couches dont il s'agit dans les mesures de Malé, et qui sont au-dessus de 20 mμ, ne correspondent pas au schéma de M. Néel. Ce sont des couches en volume, mais dont les cristallites sont justaposés et séparés par des intervalles, mais ce ne sont pas des cristaux distincts et indépendants, isolés sur leur support.

*M. Rouard.* — Cette simplification en cristaux isolés, n'est faite que pour le calcul. L'épaisseur optique déterminée par la méthode de Malé est celle que l'on obtient en supposant, d'une part, que les lames sont homogènes, isotropes, à faces planes et parallèles, et, d'autre part, que les propriétés optiques peuvent s'expliquer en les caractérisant seulement par trois paramètres $\nu$, $\varkappa$ et $d$, et en les supposant justiciables de la théorie électromagnétique. Dans ces conditions, la connaissance de $R$, $R'$ et $T$ impose, quand la relation de Wolter n'est pas vérifiée, une valeur et une seule pour $\nu$, $\varkappa$ et l'épaisseur $d$.

*M. Perrot.* — Est-ce que Malé a extrapolé dans le domaine des couches dont parle M. Néel ?

*M. Rouard.* — Malé n'a pas appliqué sa méthode à des couches inférieures à 20 mμ car il ne disposait pour déterminer les constantes optiques et l'épaisseur que de trois résultats expérimentaux, à savoir, les valeurs des facteurs de réflexion $R$ et $R'$ ainsi que des facteurs de transmission $T$. Or, en dessous de 20 mμ il s'introduit une relation entre $R$, $R'$ et $T$ (relation de Wolter). On n'a plus alors que deux équations pour trois inconnues. Il faut effectuer une mesure supplémentaire, par exemple le changement de phase à la réflexion normale dans l'air sur la couche mince. C'est ce que font actuellement, au Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille, Philip et Trompette [7] pour déterminer simultanément les constantes optiques et l'épaisseur de lames minces d'argent d'épaisseur inférieure à 20 mμ par la méthode de Malé. Les résultats sont tout à fait encourageants et montrent que la méthode de Malé s'applique parfaitement.

*M. Néel.* — Ne serait-il pas possible de calculer l'épaisseur optique (au sens de Malé) pour une couche mince à surface sinusoïdale, en fonction de la longueur $L$ de la perturbation et de l'épaisseur $E$ moyenne ?

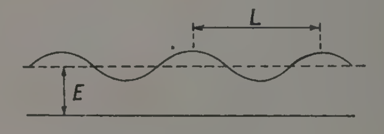



Fig. 7.

Si cela était possible, on pourrait comparer les résultats de l'étude magnétique avec les résultats optiques, tandis que maintenant les opticiens et les chercheurs du magnétisme utilisent chacun leur méthode propre, sans aucune comparaison.

*M. Cotton.* — En réponse à une question de M. Néel, je signale que j'ai effectué des calculs de propriétés optiques de couches discontinues d'argent. Admettant que la couche est constituée de tas d'argent de forme et de répartition distribués au hasard, je calcule en fonction de « l'épaisseur équivalente », déduite de l'épaisseur de la lame, ses propriétés optiques. Les résultats obtenus cadrent à peu près avec les résultats expérimentaux pour les facteurs de réflexion et de transmission, mais ne cadrent pas du tout pour les valeurs des phases (variations de phase par réflexion côté verre et côté support).

*M. Dufour.* — Pourquoi n'obtient-on pas deux valeurs du taux de remplissage puisque les couches ne sont pas homogènes en épaisseur ?

*M. Rouard.* — Je rappelle que la méthode de Malé utilisée suppose, pour son établissement, que la couche est homogène et que les résultats donnés ne sont qu'une première approximation. Il ne faut donc pas s'étonner s'il y a contradiction avec les considérations de non homogénéité formulées lors d'une analyse plus détaillée des phénomènes.

*M. Blanc-Lapierre.* — Est-il possible de préciser à quelle échelle la lame est inhomogène ? Les désaccords signalés ne proviennent-ils pas souvent, tout au moins partiellement, du fait que l'on compare des moyennes différentes d'une même grandeur, moyennes prises sur des domaines d'étendue différentes ?

*M. Nifontoff.* — Connaît-on la nature des couches de transition ?

*M. Rouard.* — Elles sont probablement dues à des altérations mécaniques ou chimiques ou à une texture différente de celle de la couche principale; leur existence est admise depuis longtemps mais on connaît peu de choses sur leur nature.

*M. Prugne.* — Au service de Physique nucléaire du C. E. A. nous préparons couramment des couches sans support d'or, d'épaisseur 20 mμ environ et d'Al de 10 mμ environ.

*M. Perrot.* — Vous avez étudié la diffusion sur les couches de fluorures de calcium. Il serait intéressant de savoir se qui se passe pour des couches métalliques. Est-ce que vraiment on peut transposer ces résultats sur le fluorure de calcium aux couches métalliques ?

*M. Rouard.* — Il s'agit ici de lames très épaisses de fluorure de calcium, dont l'épaisseur est de l'ordre de 2 longueurs d'onde au moins. Des couches métalliques de cette épaisseur ne seraient plus transparentes.

*M. Dufour.* — Je signale à l'appui des observations de M. Bousquet sur la diffusion, que M. Giacomo (Laboratoire Aimé Cotton, Bellevue) a étudié le phénomène sur des miroirs semi-transparents d'étalons Perot-Fabry. Les anneaux de diffusion sont notamment très visibles pour des couches multiples en $\lambda/4$ : sulfure de zinc, cryolithe. La diffusion est beaucoup plus importante qu'on ne le croit généralement et ne peut être négligée dans les calculs des facteurs de transmission et de réflexion de telles couches multiples, à partir des caractéristiques des couches élémentaires.

*M. Rouard.* — La diffusion en incidence normale n'est décelable que si l'on opère avec beaucoup de précision ; par contre, elle devient plus importante en incidence oblique et en particulier au voisinage de l'incidence limite.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Försterling (K.), *Ann. Physik*, 1937, **3**, 745.
[2] Malé (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1349 et 1952, **235**, 1630. ; *Ann. Physique*, 1954, **9**, 10-51.
[3] Malé (D.) et Rouard (P.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 584-587.
[4] Bousquet (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 516-518.
[5] Bousquet (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1485-1487.
[6] Bousquet (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 406-408.
[7] Philip (R.) et Trompette (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **241**. 627-629.
(8) Bousquet (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 478-480.

# REMARQUES SUR LES PROPRIÉTÉS DES LAMES MINCES INHOMOGÈNES

Par F. ABELÈS,
Institut d'Optique, Paris.

**Summary.** — I. Comparison between the results obtained by David's method and the result one gets en considering a thin homogeneous and isotropic layer, the thickness $d$ of which is small compared with the wavelength $\lambda$ of the incident light.

II. Study of the optical properties of thin ($d \ll \lambda$), inhomogeneous but isotropic films. It is supposed that their complex dielectric constant is a function of one coordinate only, the direction of which is normal to the film. Examination of the oblique incidence, the electric vector being perpendicular to the plane of incidence. Some simple relations between the reflexion and transmission coefficients and phase changes, are given. Discussion of the possibility of determining the characteristic parameters of a thin film.

1. La première partie de cet exposé sera consacrée à une comparaison des résultats obtenus par la méthode de David [1], que nous décrirons cidessous, et de ceux que l'on obtient pour les propriétés optiques des lames minces homogènes et isotropes lorsqu'on suppose que leur épaisseur $d$ est faible par rapport à la longueur d'onde $\lambda$ de la lumière incidente.

David ne suppose pas que la couche mince est homogène et isotrope. Les seules hypothèses qui sont à la base de son travail sont les suivantes :

*a*) l'épaisseur de la couche est beaucoup plus petite que $\lambda$ ;

*b*) le champ électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente donne naissance à un déplacement électrique $\vec{D}$, dont la valeur par cm² de surface de couche est $(\varepsilon - \varepsilon_a)\vec{E}\,d$, où $\varepsilon = (n - ik)^2 = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ est la constante diélectrique complexe de la couche et $\varepsilon_a = \frac{1}{2}(n_0^2 + n_s^2)$ est une constante diélectrique effective provenant du fait que la couche est comprise entre deux milieux d'indices de réfraction $n_0$ et $n_s$. Il faut remarquer que la quantité $d$ que nous venons d'introduire représente l'épaisseur de la couche déduite de son poids (en supposant que la masse spécifique de la couche est la même que celle du métal massif) ; c'est donc aussi le volume des cristallites couvrant 1 cm² de la couche. Ce raisonnement n'introduit donc pas ce que l'on appelle l'épaisseur effective de la couche.

Nous supposerons que les mesures sont effectuées sous incidence normale et désignerons par $E_i$, $E_r$ et $E_t$ les amplitudes des ondes incidente, réfléchie et transmise respectivement. On a, naturellement, pour les amplitudes des champs magnétiques les relations :

$$H_i = n_0 E_i, \quad H_r = n_0 E_r, \quad H_t = n_s E_t. \tag{1}$$

On suppose que la couche est suffisamment mince pour qu'on puisse écrire la continuité des composantes tangentielles du champ électrique sous la forme (*fig.* 1) :

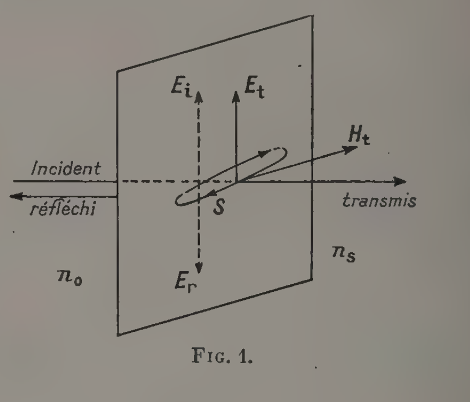



Fig. 1.

$$E_i - E_r = E_t. \tag{2}$$

Le déplacement électrique dans la couche crée une discontinuité du champ magnétique. L'une des équations de Maxwell s'écrit, sous forme intégrale,

$$\int (\vec{H} \cdot \vec{ds}) = \frac{1}{c} \int (\vec{D} \cdot \vec{d\sigma}).$$

L'intégrale de gauche, prise le long du contour, dont chacun des côtés vaut 1 cm, a pour valeur $H_i + H_r - H_t$, tandis que l'intégrale de droite s'écrit, compte tenu de la relation supposée plus haut entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$, $i\eta(\varepsilon - \varepsilon_a)E_t$ où $\eta = 2\pi d/\lambda$. On aboutit ainsi à l'égalité :

$$H_i + H_r - H_t = i\eta(\varepsilon - \varepsilon_a)E_t. \tag{3}$$

A partir de (1), (2) et (3), on peut exprimer $E_t$ et $E_r$ en fonction de $E_i$. On en tire ensuite les expressions des facteurs de réflexion « côté air »

($R$) et « côté support » ($R'$) et du facteur de transmission $T$ (¹) ;

$$R = \frac{(n_s - n_0 + \varepsilon_2 \eta)^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_a)^2 \eta^2}{(n_s + n_0 + \varepsilon_2 \eta)^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_a)^2 \eta^2},$$
$$T = \frac{4 n_0 n_s}{(n_s + n_0 + \varepsilon_2 \eta)^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_a)^2 \eta^2}, \quad (4)$$

tandis que $R'$ se déduit de $R$ en échangeant entre eux $n_0$ et $n_s$.

Comparons ces expressions à celles que l'on a pour une couche mince homogène et isotrope telle que $\eta \ll 1$, [2] à savoir :

$$R = \frac{(n_s - n_0 + \varepsilon_2 \eta)^2 + [\varepsilon_1^2 - (n_0^2 + n_s^2)\,\varepsilon_1 + n_0^2 n_s^2]\,\eta^2}{(n_s + n_0 + \varepsilon_2 \eta)^2 + [\varepsilon_1^2 - (n^2 + n_s^2)\,\varepsilon_1 + n_0^2 n_s^2]\,\eta^2},$$
$$T = \frac{4 n_0 n_s}{(n_0 + n_s + \varepsilon_2 \eta)^2 + [\varepsilon_1^2 - (n_0^2 + n_s^2)\,\varepsilon_1 + n_0^2 n_s^2]\,\eta^2}. \quad (5)$$

La seule différence existant entre les expressions (4) et (5) provient de ce que le terme $(n_0^2 + n_s^2)^2 \eta^2/4$ dans (4) est remplacé par $n_0^2 n_s^2 \eta^2$ dans (5). Cette différence est, en général, très faible ; par exemple, si $n_0 = 1$ et $n_s = 1{,}5$ on a

$$\left[\frac{1}{4}(n_0^2 + n_s^2)^2 - n_0^2 n_s^2\right]\eta^2 = 0{,}39\,\eta^2.$$

Comparons maintenant les expressions des déphasages obtenues par ces deux méthodes. Soient $\delta_r$ et $\delta_t$ les déphasages par réflexion « côté air » et par transmission, c'est-à-dire les arguments de $E_r/E_0$ et $E_t/E_0$ respectivement. On trouve par la méthode de David

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{2 n_0 (\varepsilon_a - \varepsilon_1)\eta}{n_0^2 - n_s^2 - 2 n_s \varepsilon_2 \eta}, \qquad \operatorname{tg} \delta_t = \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_1)\eta}{n_0 + n_s + \varepsilon_2 \eta}. \quad (6)$$

tandis que pour une couche très mince homogène et isotrope on a :

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{2 n_0 (n_s^2 - \varepsilon_1)\eta}{n_0^2 - n_s^2 - 2 n_s \varepsilon_2 \eta}, \qquad \operatorname{tg} \delta_t = \frac{(- n_0 n_s - \varepsilon_1)\eta}{n_0 + n_s + \varepsilon_2 \eta}. \quad (7)$$

Ici, les différences entre les résultats obtenus par les deux méthodes deviennent plus sensibles. Pour tg $\delta_r$, la différence est

$$2(\varepsilon_a - n_s^2)\eta = (n_0^2 - n_s^2)\eta$$

entre les deux numérateurs, tandis que, dans le numérateur de tg $\delta_t$, $\varepsilon_a \eta$ est remplacé par $- n_0 n_s \eta$.

Il faut remarquer que les expressions (4) aussi bien que (5) conduisent à la relation de Wolter [3], qui s'écrit :

$$\frac{1 - R - T}{1 - R' - T} = \frac{n_0}{n_s}, \quad (8)$$

et qui provient de ce que dans les expressions de $R$, $R'$ et $T$ tous les termes en $\eta^2$ ont le même coefficient.

(¹) « côté air » = lumière incidente dans le milieu d'indice $n_0$ ; « côté verre » = lumière incidente dans le milieu d'indice $n_s$.

Il convient de remarquer [4] que la relation de Wolter s'obtient assez simplement uniquement à partir de la relation (2), c'est-à-dire sans faire aucune hypothèse concernant la relation possible entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$. En effet, dans le cas de l'incidence « côté-air », on a vu que

$$E_r = E_i - E_t, \quad (2)$$

tandis que, dans le cas de l'incidence « côté support », on aura, d'une manière analogue :

$$E'_r = E_i - E'_t. \quad (9)$$

Il suffit maintenant de se rappeler que $|E_t| = |E'_t|$, seules les phases de $E_t$ et $E'_t$ pouvant différer. Désignons-les par $\varphi_t$ et $\varphi'_t$ respectivement.

On déduit de (2)

$$R = n_0 |E_r|^2 = n_0 [|E_t|^2 + |E_0|^2 - 2|E_t|\,|E_0| \cos \varphi_t] \quad (10)$$

et de (9)

$$R' = n_s |E'_r|^2 = n_s [|E_t|^2 + |E_0|^2 - 2|E'_t|\,|E_0| \cos \varphi'_t], \quad (11)$$

ce qui montre que

$$\frac{1 - R - T}{1 - R' - T} = \frac{n_0}{n_s}\,\frac{(n_0 + n_s)\,T - 2\sqrt{n_0 n_s}\,T \cos \varphi_t}{(n_0 + n_s)\,T - 2\sqrt{n_0 n_s}\,T \cos \varphi'_t}. \quad (12)$$

Puisque $\varphi_t$ ne diffère de $\varphi'_t$ que de la très petite quantité $(n_0 - n_s)\eta$, on voit que (12) redonne la relation de Wolter (8).

2. Ce qui précède concernait les couches très minces ($d \ll \lambda$), sans que l'on fasse une hypothèse très précise quant à leur structure. Nous examinerons maintenant plus en détail le cas des couches inhomogènes. Par définition celles-ci seront caractérisées par le fait que leur constante diélectrique $\varepsilon$ est une fonction (quelconque) de $z$, l'axe $Oz$ étant suivant la normale aux plans limitant la couche mince. Nous supposerons ces couches assez minces pour que l'on puisse se limiter dans toutes les formules aux termes en $\eta^2$. Dans la région visible du spectre, les résultats que nous obtiendrons seront ainsi applicables tant que $d \leqslant 0{,}03\ \lambda$. De telles couches existent-elles ? On peut imaginer que l'attaque superficielle crée des gradients d'indice et le but des calculs qui seront indiqués ci-dessous est d'indiquer les moyens possibles de les mettre en évidence.

Nous examinerons d'abord le cas où le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire au plan d'incidence. On sait [5] qu'alors on est ramené à chercher des solutions de l'équation différentielle

$$\frac{d^2 y}{d z^2} + k^2 (\varepsilon - s^2)\, y = 0, \quad (13)$$

où $s = n_0 \sin \varphi_0$, $\varphi_0$ étant l'angle d'incidence « côté air », et $k = 2\pi/\lambda$. Nous voulons avoir deux

solutions $F$ et $f$ satisfaisant aux conditions initiales suivantes :

$$F(0) = 1, \quad F'(0) = 0, \quad f(0) = 0, \quad f'(0) = -ik.$$

Nous avons indiqué ailleurs la méthode d'intégration. On trouve que

$$F = 1 + \left(\frac{s^2}{2} - \bar{\bar{\varepsilon}}\right)\eta^2, \quad f = -i\eta + \text{termes de l'ordre de } \eta^3.$$

où

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \bar{\bar{\varepsilon}}_1 - i\bar{\bar{\varepsilon}}_2 = \frac{1}{d^2}\int_0^d dz\left(\int_0^z \varepsilon\, dz\right).$$

Finalement, la matrice caractéristique de la couche inhomogène s'écrit

$$[M] = \begin{bmatrix} 1 + \left(\frac{s^2}{2} + \bar{\bar{\varepsilon}} - \bar{\varepsilon}\right)\eta^2 & i\eta \\ i(\bar{\varepsilon} - s^2)\eta & 1 + \left(\frac{s^2}{2} - \bar{\bar{\varepsilon}}\right)\eta^2 \end{bmatrix},$$

où $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_1 - i\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{d}\int_0^d \varepsilon dz$. La connaissance de [M] suffit pour obtenir tous les renseignements sur l'onde réfléchie et sur l'onde transmise dans le dernier milieu.

Examinons d'abord les expressions des facteurs de réflexion et de transmission. Nous poserons $Y_0 = n_0 \cos \varphi_0$, $Y_s = n_s \cos \varphi_s$ où $\varphi_s$ est l'angle d'incidence « côté support ». On trouve que

$$R_\perp = \frac{(Y_0 - Y_s)^2 + 2(Y_s - Y_0)\bar{\varepsilon}_2\eta + [\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2 - 2n_0^2\bar{\varepsilon}_1 + 2(n_0^2 - n_s^2)\bar{\bar{\varepsilon}}_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}{(Y_0 + Y_s)^2 + 2(Y_s + Y_0)\bar{\varepsilon}_2\eta + [\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2 - 2n_0^2\bar{\varepsilon}_1 + 2(n_0^2 - n_s^2)\bar{\bar{\varepsilon}}_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}, \qquad (14)$$

$$R'_\perp = \frac{(Y_0 - Y_s)^2 - 2(Y_s - Y_0)\bar{\varepsilon}_2\eta + [\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2 - 2n^2\bar{\varepsilon}_1 + 2(n_0^2 - n_s^2)\bar{\bar{\varepsilon}}_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}{(Y_0 + Y_s)^2 + 2(Y_s + Y_0)\bar{\varepsilon}_2\eta + [\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2 - 2n_0^2\bar{\varepsilon}_1 + 2(n_0^2 - n_s^2)\bar{\bar{\varepsilon}}_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}, \qquad (15)$$

$$T_\perp = \frac{4Y_0Y_s}{(Y_0 + Y_s)^2 + 2(Y_s + Y_0)\bar{\varepsilon}_2\eta + [\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2 - 2n_0^2\bar{\varepsilon}_1 + 2(n_0^2 - n_s^2)\bar{\bar{\varepsilon}}_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}, \qquad (16)$$

l'indice $\perp$ indique que nous envisageons une onde polarisée rectilignement dont le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence.

L'examen des formules (14), (15) et (16) nous conduit à faire les remarques suivantes :

1. Les expressions de $R_\perp$, $R'_\perp$ et $T_\perp$ font intervenir quatre paramètres seulement : $\bar{\varepsilon}_1$, $\bar{\varepsilon}_2$, $\bar{\bar{\varepsilon}}_1$ et $\eta$.

2. Tous les termes en $\eta^2$ ayant le même coefficient, la relation (8) de Wolter est encore vérifiée, quel que soit l'angle d'incidence, c'est-à-dire que l'on a :

$$\frac{1 - R_\perp - T_\perp}{1 - R'_\perp - T_\perp} = \frac{Y_0}{Y_s}. \qquad (17)$$

3. Les variations de $R_\perp$, $R'_\perp$ et $T_\perp$ en fonction de l'angle d'incidence $\varphi_0$ sont de la forme :

$$\begin{aligned} &\begin{matrix} R_\perp \\ R'_\perp \end{matrix} = \frac{(Y_0 - Y_s)^2 \pm a(Y_s - Y_0) + b}{(Y_0 + Y_s)^2 + a(Y_s + Y_0) + b}, \\ &T_\perp = \frac{4Y_0Y_s}{(Y_0 + Y_s)^2 + a(Y_0 + Y_s) + b}, \end{aligned} \qquad (18)$$

$a$ et $b$ étant des constantes indépendantes de l'incidence pour une couche et une longueur d'onde données. Dans le cas d'une couche mince homogène et isotrope, on a, toujours en négligeant les termes en $\eta^3$ ;

$$\begin{aligned} &\begin{matrix} R_\perp \\ R'_\perp \end{matrix} = \frac{(Y_s - Y_0 \pm \varepsilon_2\eta)^2 + [\varepsilon_1^2 - (n_0^2 + n_s^2)\varepsilon_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}{(Y_s + Y_0 + \varepsilon_2\eta)^2 + [\varepsilon_1^2 - (n_0^2 + n_s^2)\varepsilon_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}, \\ &T_\perp = \frac{4Y_0Y_s}{(Y_s + Y_0 + \varepsilon_2\eta)^2 + [\varepsilon_1^2 - (n_0^2 + n_s^2)\varepsilon_1 + n_0^2 n_s^2]\eta^2}. \end{aligned} \qquad (19)$$

Ceci montre que l'étude, pour une couche donnée, des variations de $R_\perp$, $R'_\perp$, et $T_\perp$ avec $\varphi_0$ ne permet pas de reconnaître si elle est homogène ou non, et ne permet de déterminer que deux des paramètres la caractérisant.

4. On a les relations :

$$\frac{1 - R_\perp}{T_\perp} = 1 + \frac{\bar{\varepsilon}_2\eta}{Y_s}, \qquad \frac{1 - R'_\perp}{T_\perp} = 1 + \frac{\varepsilon_2\eta}{Y_0}. \qquad (20)$$

Lorsque la couche est homogène, il faut remplacer $\bar{\varepsilon}_2$ par $\varepsilon_2$.

Examinons maintenant les déphasages que subit, par réflexion ou par transmission, une onde incidente plane et monochromatique. Nous donnerons ici les expressions des déphasages observables (désignés par la lettre $\varepsilon_{r,t}$), en tenant compte de ce que, si les $\delta_{r,t}$ désignent les phases des ondes réfléchies et transmises par rapport à l'onde incidente, on a

$$\varepsilon_r = \delta_r + 2Y_0\eta, \qquad \varepsilon'_r = \delta'_r, \qquad \varepsilon_t = \delta_t + Y_0\eta.$$

FIG. 2.

La figure 2 ci-contre rend ces relations évidentes. On trouve que :

$$\frac{2Y_s\sqrt{R_\perp}\sin\varepsilon_{r\perp}}{T_\perp} = \eta(n_0^2 - \bar{\varepsilon}_1 - 2Y_s\bar{\bar{\varepsilon}}_2\eta), \qquad (21)$$

$$\frac{2 Y_0 \sqrt{R'_\perp} \sin \varepsilon'_{r\perp}}{T_\perp} = \eta (n_0^2 - \bar{\varepsilon}_1 + 2 Y_0 \bar{\bar{\varepsilon}}_2 \eta), \quad (22)$$

$$2 \sqrt{\frac{Y_0 Y_s}{T'_\perp}} \sin \varepsilon_{t\perp} = \eta [n_0^2 - \bar{\varepsilon}_1 + (Y_0 - Y_s) \bar{\bar{\varepsilon}}_2 \eta]. \quad (23)$$

L'examen des relations (21), (22) et (23) nous conduit à faire les remarques suivantes :

1. Les expressions de $\sin \varepsilon_{r\perp}$, $\sin \varepsilon'_{r\perp}$ et $\sin \varepsilon_{t\perp}$ font intervenir $\bar{\bar{\varepsilon}}_2$ en plus des quatre paramètres introduits par les expressions de $R_\perp$, $R'_\perp$ et $T_\perp$.

2. On a la relation :

$$\frac{\sqrt{R_\perp} \sin \varepsilon_{r\perp}}{Y_0} + \frac{\sqrt{R'_\perp} \sin \varepsilon'_{r\perp}}{Y_s} = \frac{2 \sqrt{R_\perp} \sin \varepsilon_{t\perp}}{\sqrt{Y_0 Y_s}}. \quad (24)$$

Mais cette relation était aussi valable pour une couche mince homogène [6], comme la relation de Wolter. Il s'ensuit que le fait qu'elle soit vérifiée ne permet pas de reconnaître si une couche est homogène ou inhomogène. On remarquera que cette relation faisant intervenir à la fois 6 quantités déterminées expérimentalement, les erreurs de mesures risquent d'y jouer un rôle assez important.

3. On a la relation :

$$\frac{Y_0 \sqrt{R'_\perp} \sin \varepsilon'_{r\perp} - Y_s \sqrt{R_\perp} \sin \varepsilon_{r\perp}}{T_\perp} = (Y_0 + Y_s) \bar{\bar{\varepsilon}}_2 \eta^2. \quad (24)$$

Ceci montre que lorsque l'angle d'incidence varie, le membre de gauche varie comme $Y_0 + Y_s$ et ceci, que la couche soit homogène ou inhomogène.

Étant donné, d'autre part, la présence du terme en $\eta^2$, on peut dire que, pour $0{,}5\ \mu \leqslant \lambda \leqslant 0{,}7\ \mu$, on aura pratiquement

$$Y_0 \sqrt{R'_\perp} \sin \varepsilon'_{r\perp} \simeq Y_s \sqrt{R_\perp} \sin \varepsilon_{r\perp},$$

tant que l'épaisseur des couches (homogènes ou non) est inférieure à 100 Å, c'est-à-dire tant que la contribution des termes en $\eta^2$ est négligeable.

Ce qui précède montre les difficultés que présente la détermination expérimentale des inhomogénéités possibles des lames minces métalliques. En effet, nous venons de voir qu'une lame mince inhomogène est caractérisée par cinq paramètres. Expérimentalement, et pour une incidence donnée, on peut obtenir six nombres résultant des mesures des facteurs de réflexion et de transmission et des déphasages (en nous limitant toujours à une vibration incidente perpendiculaire au plan d'incidence). Mais ces six nombres ne sont pas indépendants, car ils sont reliés par les relations (17) et (24). Il s'ensuit que les mesures effectuées sur une couche mince avec une vibration incidente perpendiculaire au plan d'incidence ne permettront pas de déterminer les cinq paramètres caractérisant une couche inhomogène.

On pourrait alors envisager d'utiliser une vibration parallèle au plan d'incidence. Ceci ne peut nous aider nullement, car on est amené alors à introduire d'autres paramètres. En effet, il faudra chercher des solutions de l'équation :

$$\frac{d^2 y}{dz} - \frac{d \log \varepsilon}{dz} \cdot \frac{dy}{dz} + k^2 (\varepsilon - s^2) y = 0,$$

et nous devrons introduire, à la place de $\bar{\varepsilon}$ et $\bar{\bar{\varepsilon}}$ les quantités :

$$\frac{d}{\bar{\varepsilon}} = \int_0^d \frac{dz}{\varepsilon} \quad \text{et} \quad A d^2 = \int_0^d \frac{dz}{\varepsilon} \left( \int_0^z \varepsilon \, dz \right).$$

Nous ne discuterons pas ici ce cas, qui conduit à des résultats plus compliqués que les précédents.

Signalons, pour terminer, que des mesures expérimentales ont été entreprises sur des lames minces d'or et de chrome. Ces métaux ont été choisis, le premier parce qu'on savait qu'il fournissait des lames homogènes et le second parce que nous avions vérifié sur des lames épaisses qu'elles n'étaient pas homogènes. Nous avons mesuré les variations de $R_\perp$ et $T_\perp$ avec $\varphi_0$ en lumière monochromatique et nous avons constaté, ainsi que le laissait prévoir ce qui précède, qu'il est impossible d'en déduire une structure inhomogène des lames. Un exposé plus détaillé des résultats obtenus sera présenté plus tard.

## DISCUSSION

*M. Perrot.* — Quelle est l'épaisseur des couches que vous avez étudiées ?

*M. Abelès.* — Elle est de l'ordre de 10 mμ.

Je voudrais signaler par ailleurs que Hilsch (à Göttingen) a fait des mesures sur des lames très minces déposées à très basse température (He liquide) (ces lames étaient recuites). Les résultats de ces mesures sur les lames très minces concordent avec la théorie de la diminution du libre parcours.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] DAVID (E.), *Z. Physik*, 1939, **114**, 389.
[2] ABELÈS (F.), *Rev. Opt.*, 1953, **32**, 257.
[3] WOLTER (H.), *Z. Physik.*, 1937, **105**, 269.
[4] FRAGSTEIN (C. V.), *Z. Physik*, 1954, **139**, 163.
[5] ABELÈS (F.), *Ann. Physique*, 1950, **5**, 596.
[6] ABELÈS (F.). *C. R. Ac. Sci.*, 1952, **234**, 2053.

# INFLUENCE DES VARIATIONS DE STRUCTURE SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES DES LAMES MINCES ÉTUDIÉES SOUS VIDE

Par M. PERROT et J. P. DAVID,
Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Alger.

**Summary.** — The objet of this work is an experimental study of some optical and electrical properties of thin layers with granular structure as functions of their thickness, all measurements being carried simultanously in vacuo.

Authors have tried to connect the variations of these properties to the variations of structure of theses layers by aging or by action of the electrical field applied.

An interpretation is given to explain the important variation of the optical constants in regard of the value for bulk metal.

I. **Généralités.** — Les propriétés électriques et optiques des lames métalliques minces ne dépendent pas uniquement de la masse m de métal déposée par cm² du support mais encore de la façon dont cette masse est répartie sur le support, ce qui caractérise d'une certaine manière la structure de la lame.

Parmi les structures possibles, on peut avoir :

— soit un tapis monocristallin ou amorphe ; soit des cristaux espacés dont les dimensions latérales sont du même ordre de grandeur que leur hauteur ; soit des édifices cristallins, ou îlots indépendants, dont les dimensions latérales sont plus grandes que leur hauteur ; ces îlots étant d'autant plus rapprochés que l'« épaisseur équivalente » de la lame est plus grande.

Toutes ces structures caractérisent ce que l'on désigne sous le nom de « lames granulaires » (lames G).

Lorsque ces édifices ne sont plus indépendants mais ne couvrent pas toute la surface, on est alors dans le domaine des « lames poreuses » (lames P).

Les lames P et les lames G sont souvent désignées sous le nom de « lames lacunaires ».

Pour des épaisseurs plus fortes, on atteint le domaine des lames dites « continues » qui en réalité sont inhomogènes et formées de microcristaux d'autant plus rapprochés que l'épaisseur de la lame est grande.

Pour une même valeur de $m$, c'est-à-dire de l'« épaisseur équivalente », la répartition structurale varie avec un certain nombre de facteurs dont l'influence sur les propriétés étudiées est plus ou moins importante.

Parmi ces facteurs, on peut énumérer :

*a*) la température ;

*b*) la nature et la pression des gaz résiduels ;

*c*) la nature du support ;

*d*) le temps de vaporisation ;

*e*) le temps d'évolution de la lame ;

*f*) le champ électrique appliqué dans les mesures de conductibilité ou éventuellement le champ magnétique, la haute fréquence..., etc.

Dès sa formation, une lame mince subit une modification plus ou moins lente de structure au cours du temps, tous les autres paramètres étant constants. La vitesse de cette modification dépend évidemment du temps employé pour la projection. Pour des temps de projection courts (quelques secondes), la cristallisation qui s'opère après la projection, détermine une première évolution rapide qui est suivie d'une phase plus lente de réarrangement des cristaux sur le support. Ce processus de migration cristalline est probablement fortement influencé au cours du temps par l'adsorption ou l'action chimique des atomes étrangers au métal (gaz extérieurs, impuretés ou gaz occlus dans le support, etc...). Cette « évolution spontanée » entraîne des variations dans les propriétés optiques et électriques en fonction du temps [1]. Il est important, pour des conditions expérimentales déterminées, de mesurer simultanément ces variations sous le vide [2].

Lorsque ces propriétés ne varient plus que très lentement, on admet que la lame est *stabilisée.* Si, dans ce cas, on fait varier, dans un domaine pas trop étendu, des paramètres tels que la température, la pression, etc..., on obtient en général des modifications réversibles des propriétés de la lame.

Des variations trop importantes de ces paramètres peuvent donner lieu à des hystérésis ou à des modifications de structure qui correspondent à une nouvelle évolution spontanée conduisant à un état asymptotique différent de celui dont on est parti et qui entraînent des variations simultanées des propriétés électriques et optiques.

Ces variations peuvent être définies par celles des deux paramètres suivants :

*a*) la résistance superficielle de la lame ;

*b*) l'amplitude de l'onde réfléchie par la lame lorsque celle-ci reçoit sous l'incidence normale un un faisceau monochromatique de rayons parallèles.

La connaissance de ces deux paramètres peut permettre de déterminer dans le cas des lames « continues » la variation de la conductibilité et des constantes optiques $\chi$ et $\nu$ de la lame. On sait, en effet, que lorsque l'épaisseur décroît, le libre parcours moyen des électrons diminue par diffusion de ces électrons sur les frontières de la lame, ce qui entraîne une diminution de la conductibilité et une variation des constantes optiques.

Dans le cas des lames lacunaires, le problème qui se pose est plus compliqué. Les électrons « encagés » dans les îlots possèdent, de ce fait, un libre parcours moyen encore plus réduit que pour les lames précédentes ; ceci contribue très probablement à une diminution de la conductibilité « intrinsèque » des îlots et à une variation des constantes optiques du métal en couche mince par rapport à celles du métal massif.

Mais, ce que l'on mesure expérimentalement, ce sont les propriétés électriques et optiques de l'ensemble de cette population d'îlots métalliques. La conductibilité doit en particulier tenir compte du passage possible du courant entre les parties métalliques soit directement dans le vide (par effet tunel ou par effet thermoélectronique) soit en empruntant un passage plus ou moins conducteur à la surface du support (tapis).

Dans l'onde globalement réfléchie par la surface, on doit distinguer ce qui est réfléchi par les particules métalliques de ce qui est réfléchi par le support.

Si $\mathcal{R}'$ est le facteur de réflexion de cette surface (côté support) et si $\varphi'$ est la variation de phase quand on passe de la réflexion vitreuse à la réflexion métallique, l'amplitude $\mathcal{A}'$ de l'onde réfléchie est complexe et de la forme :

$$\mathcal{A}' = \sqrt{\mathcal{R}'}\, e^{i\varphi'} \quad \text{(on prend pour amplitude unité) (celle de l'onde incidente).}$$

Si à partir de $\mathcal{R}'$ et de $\varphi'$ on cherche à déterminer les constantes optiques $\nu$ et $\chi$ de la lame, on obtient des coefficients « fictifs » puisque pour obtenir ces coefficients on suppose la lame continue et d'épaisseur égale à l'« épaisseur équivalente ».

Les lames plus épaisses dites « continues » (à distribution volumique), sont inhomogènes. Malé [3] a montré, dans ce cas, en tenant compte des champs électriques d'interaction qui peuvent exister entre les microcristallites polarisés par l'onde incidente, que l'on peut obtenir à la fois les constantes optiques de la lame et sa vraie densité. Selon cet auteur, la différence entre les constantes optiques ainsi calculées et celle du métal à l'état compact provient de ce que la lame est constituée de microcristallites séparés ayant chacun les constantes optiques du métal massif. Par ailleurs, la connaissance de la densité réelle et de celle du métal compact lui permet de caractériser, d'une certaine façon, la structure de la lame par un paramètre, appelé *facteur de remplissage*. C'est ainsi que des lames d'argent de 85 mμ d'« épaisseur équivalente » ne seraient pas encore compactes.

Dans le cas des lames lacunaires (à distribution superficielle), la méthode précédente est en défaut.

On peut cependant dans ce cas, extrapoler cette notion de facteur de remplissage en lui donnant la signification suivante :

Soit $\tau$ la surface effectivement occupée par le métal sur une surface de 1 cm² du support transparent. $\tau$ sera un taux de remplissage de ce support par le métal. Si on ne considère pas les lames à population d'îlots métalliques très clairsemés et si on néglige tout effet de diffusion latérale, on peut supposer qu'en un point à l'infini, l'amplitude complexe $\mathcal{A}'$ de l'onde réfléchie résulte de la composition de l'amplitude (réelle) $A_0$ de l'onde réfléchie sur le support ($A_0 = \sqrt{\mathcal{R}_0}$, $\mathcal{R}_0$ = facteur de réflexion du support) et de l'amplitude complexe, $A e^{i\Phi}$ de l'onde réfléchie (côté support) par l'ensemble des îlots métalliques. On peut écrire en première approximation la relation :

$$\mathcal{A}' = A' e^{i\varphi'} = \tau A e^{i\Phi} + (1-\tau) A_0$$

soit

$$\mathcal{A}' = \tau(A e^{i\Phi} - A_0) + A_0.$$

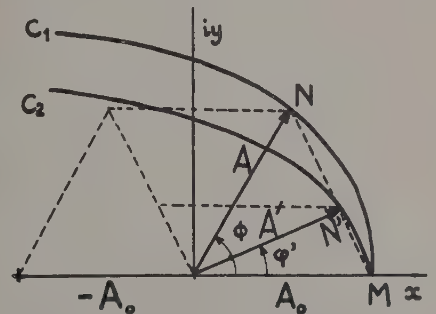



Fig. 1. — $\mathcal{A}' = A' e^{i\varphi'} = \tau(A e^{i\Phi} - A_0) + A_0$.
L'origine est désignée par la lettre O.

Sur la figure de principe (1) est tracée la courbe $C_1$ représentant dans le plan complexe, l'amplitude $A e^{i\Phi}$ supposée connue en fonction de l'épaisseur moyenne des îlots.

La relation ci-dessus montre que pour un point particulier de cette courbe $e$ (affixe $N$, épaisseur $e$) on obtient l'amplitude $A' = \sqrt{\mathcal{R}'}$ (affixe $N'$) en portant à partir d'un point M de O$x$ (OM $= A_0$) sur la droite MN, un point N′ tel que $\frac{MN'}{MN} = \tau$.

Le lieu des points N′ est la courbe expérimentale $C_2$. De plus le point N′ est relatif à l'épaisseur $e'$ telle qu'on l'a déterminée par pesée et l'on doit avoir $\left(\frac{e'}{e} = \tau\right)$.

Ce raisonnement suppose que l'amplitude $A e^{i\Phi}$ ne dépend pas de la géométrie des grains et n'est

probablement valable que lorsque la hauteur du grain est petite vis-à-vis des autres dimensions.

Cela suppose aussi que par cm² l'on peut assimiler, du point de vue optique, l'ensemble des îlots métalliques d'épaisseur moyenne $e$, à une lame continue de surface $\tau$ et de même épaisseur.

S'il est possible d'évaluer par microscopie électronique, le taux de remplissage d'une lame lacunaire, on peut alors déterminer les constantes optiques et l'épaisseur des îlots métalliques tout au moins dans le domaine de validité de la relation ci-dessus.

II. — **Résultats expérimentaux.** — Les mesures entreprises dans nos laboratoires ont été faites en fixant un certain nombre de facteurs ci-dessus signalés. C'est ainsi que nous avons toujours opéré à la température ordinaire et sous une pression $10^{-5} > P > 10^{-6}$ mm Hg. Dans la plupart des expériences faites, les temps de vaporisation étaient faibles (quelques secondes à quelques dizaines de secondes). Des expériences ont, au contraire, été conduites, à dessein, avec des temps de vaporisation beaucoup plus grands (quelques heures). Les supports choisis ont été soit le verre soit le quartz très convenablement nettoyés.

*Dans ces conditions, nous avons étudié au cours du temps certaines propriétés optiques et électriques des lames minces lacunaires, en fonction de leur épaisseur, toutes les mesures étant effectuées sous vide.*

Par ailleurs, il semble utile, sinon indispensable si on veut établir un lien entre les propriétés optiques et les propriétés électriques des lames métalliques minces, de mesurer toutes ces propriétés *simultanément*. Nous avons donc réalisé des montages permettant de mesurer simultanément sous le vide les paramètres électriques et optiques et leur évolution en fonction du temps.

Dans une première série de mesures [4], [5] nous avons entrepris l'étude systématique de la conductibilité des lames minces lacunaires d'argent, d'aluminium et de silicium au cours du temps et étudié l'influence possible des variations de champ électrique sur la structure d'une lame métallique. Pour des lames stabilisées, on a en outre constaté que la résistance moyenne peut varier considérablement lorsque le champ électrique passe de quelques V/cm à plusieurs milliers de V/cm. Ces variations sont d'ailleurs réversibles. On a défini et mesuré un coefficient $\gamma = (1/R_s).(\Delta R_s/\Delta E)$ pouvant caractériser en un certain sens les écarts à la loi d'Ohm.

$R_s$ étant la résistance d'une couche métallique de dimensions superficielles $L = l = 1$ cm.

$E = \dfrac{V}{l}$ étant le champ appliqué.

$V$ étant la tension aux bornes de la lame.

Dans le cas des lames en évolution, nous avons également montré que le champ électrique peut fortement influer sur l'évolution de la conductibilité d'une lame mince métallique. La courbe d'évolution $R(t)$ sous le champ le plus fort $E_1$ est toujours au-dessus de celle correspondant au champ le plus faible $E_2$ [5].

Pour des lames dont l'évolution spontanée est avancée, le coefficient $\gamma$ est $< 0$ et on peut représenter les variations étudiées par la courbe

$$\text{Log}\, R = f(\log I_s) \quad \text{avec} \quad \left(I_s = \frac{I}{L}\right).$$

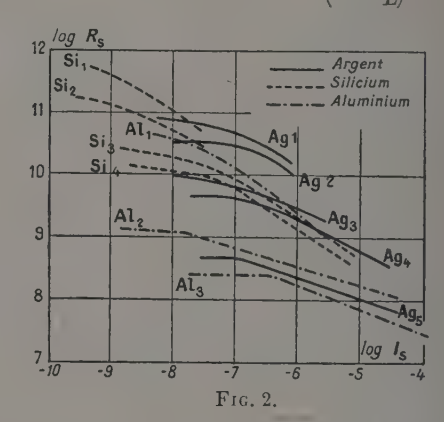



Fig. 2.

Nous avons tracé ces caractéristiques dans le cas de lames d'argent, d'aluminium et de silicium préparées sous une pression de $10^{-6}$ mm Hg (*fig.* 2).

En partant de considérations sur l'effet tunnel et sur l'effet thermoélectronique, N. Nifontoff a tracé les courbes Log $R_s = f$ (Log $I_s$) dans le cas d'un contact imparfait entre deux surfaces métalliques, identiques, planes, parallèles et indéfinies et pour différentes valeurs de l'intervalle entre les électrodes et du travail d'extraction. La forme de ces courbes rappelle fortement celle que nous avons tracée dans le cas des lames métalliques minces (*fig.* 2) et il a été montré [6] qu'en associant d'une certaine façon les résistances « intergrain » d'une lame métallique on peut ainsi justifier par la théorie la forme des courbes expérimentales.

De l'étude expérimentale il résulte que les écarts à la loi d'Ohm à la température ordinaire sont d'autant plus marqués que l'épaisseur de la couche est plus faible, c'est-à-dire que la structure est plus granulaire. Ces résultats montrent, en outre, que le champ électrique appliqué a une influence considérable sur l'évolution de la résistivité des lames en fonction du temps, surtout lorsque le champ électrique est appliqué depuis le début de la préparation [5].

On peut donc penser que pendant cette période de la formation les variations du champ électrique pourraient entraîner aussi des variations dans les propriétés optiques.

Dans une deuxième série d'expériences, nous

avons d'abord étudié sous vide les variations simultanées des paramètres optiques et électriques de lames d'argent d'épaisseurs différentes (le temps de vaporisation étant de l'ordre de quelques secondes). Par ailleurs, nous avons suivi en fonction du temps de projection, c'est-à-dire en fonction de l'épaisseur, les variations simultanées de ces mêmes paramètres (pour une variation linéaire d'épaisseur de l'ordre $2.10^{-3}$ mμ par seconde).

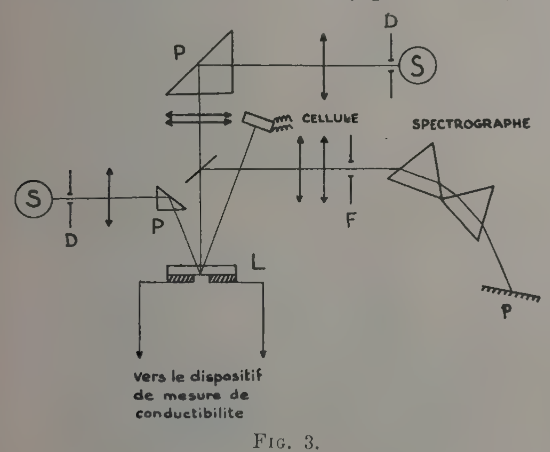



Fig. 3.

La figure 3 schématise le montage utilisé dans ces mesures. La couche mince d'argent était déposée sur une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe et à faces optiquement planes et parallèles sur laquelle deux électrodes d'argent massif avaient été préparées au préalable par évaporation thermique. Le faisceau lumineux issu d'une lampe à vapeur de mercure passe à travers un diaphragme dont on forme une très petite image dans le sillon séparant les électrodes (dimensions du sillon, 20 × 3,5 mm). La lame à faces parallèles donne un système d'anneaux à l'infini que l'on projette suivant un diamètre sur la fente d'un spectrographe.

Quand on passe de la réflexion dans le support transparent sur l'air (temps O) à la réflexion dans le support transparent sur le métal, il se produit un changement de phase φ′ que l'on détermine, à partir du diamètre des anneaux, en utilisant une méthode classique [7].

D'autre part, un faisceau de lumière complexe sur le trajet duquel on interpose des filtres vient se réfléchir, sous incidence quasi normale, sur la lame métallique mince déposée dans le sillon ; on reçoit ce faisceau sur une cellule photoélectrique, ce qui permet de déterminer le facteur de réflexion de la couche mince.

Le contrôle de la conductibilité électrique était assuré par un montage analogue à celui déjà décrit [4] et qui permet d'appliquer des champs électriques variables.

La figure 4 correspond aux variations simultanées des changements de phase (λ = 5 461 Å) et de la résistance électrique en fonction du temps d'évolution pour des lames de différentes épaisseurs, le temps de projection étant de quelques secondes.

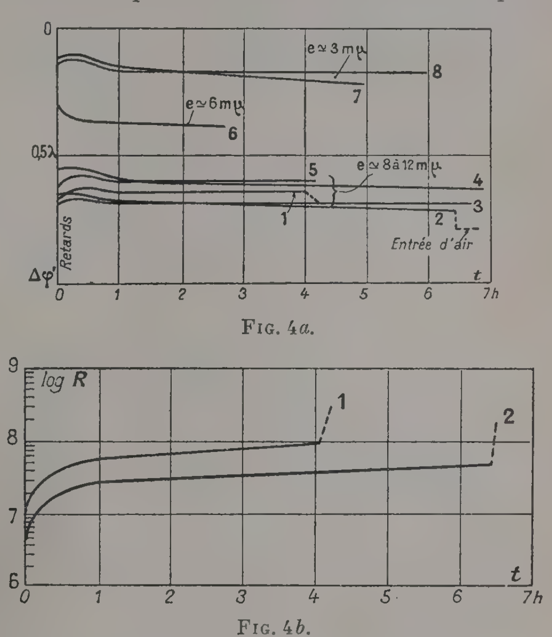



Fig. 4a.



Fig. 4b.

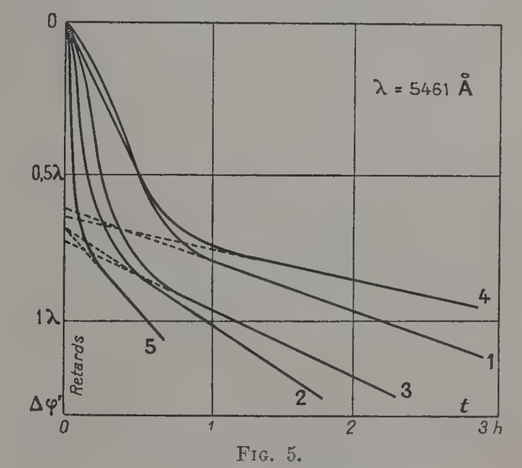



Fig. 5.

*Taux de projection :*

1 : $2.10^{-3}$ mμ/sec.
2 : $4.10^{-3}$ mμ/sec.
3 : $2,6.10^{-3}$ mμ/sec.
4 : $2,7.10^{-3}$ mμ/sec.
5 : $8,3.10^{-3}$ mμ/sec.

La figure 5 donne, en fonction du temps de projection, les variations du changement de phase pour la longueur d'onde λ = 5 461 Å. Bien que la nacelle de projection soit à 25 cm de la lame de

quartz, on est obligé de tenir compte de la variation de phase $\Delta\varphi'$ provenant de la très faible dilatation de cette lame sous l'effet d'une variation de température.

(Il suffit de 1° C pour avoir $\Delta\varphi' = 0, 120\ \lambda$)

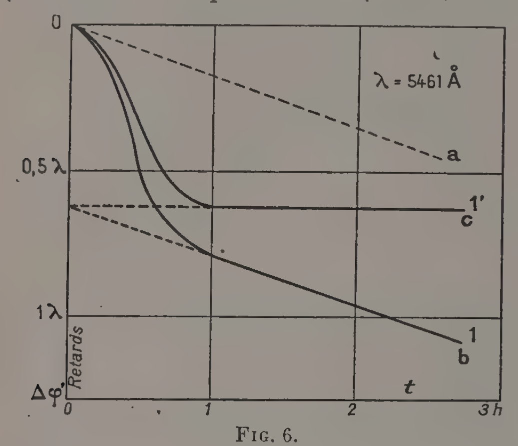



Fig. 6.

La courbe (*a*) en pointillés de la figure 6 correspond (dans les mêmes conditions de chauffage que précédemment mais pour un creuset vide) aux changements de phase par dilatation du support. On constate que la courbe (*b*) se termine par une partie rectiligne parallèle à la précédente et qui traduit uniquement l'effet de dilatation du support. La courbe (*c*) correspond à la variation de phase corrigée de cet effet de température.

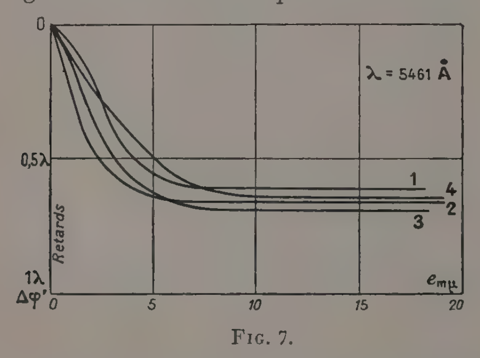



Fig. 7.

A partir de ces courbes, on a tracé les changements de phases *en fonction de l'épaisseur* pour différentes vitesses de projection (*fig.* 7).

Pour ces mêmes lames, on a tracé sur la figure 8 les courbes donnant Log R en fonction de l'épaisseur.

Nous avons aussi tracé, sur les figures 9 et 10, les courbes donnant les facteurs de réflexion et les variations de phase en fonction de l'épaisseur. Ces courbes ont été obtenues pour l'argent et pour $\lambda = 5\ 461$ Å par différents expérimentateurs (les unes se rapportent à de l'argent « thermique », les autres à de l'argent « cathodique »).

Sur ces mêmes graphiques, ont été figurées les courbes expérimentales que nous avons obtenues pour de l'argent thermique, les paramètres optiques

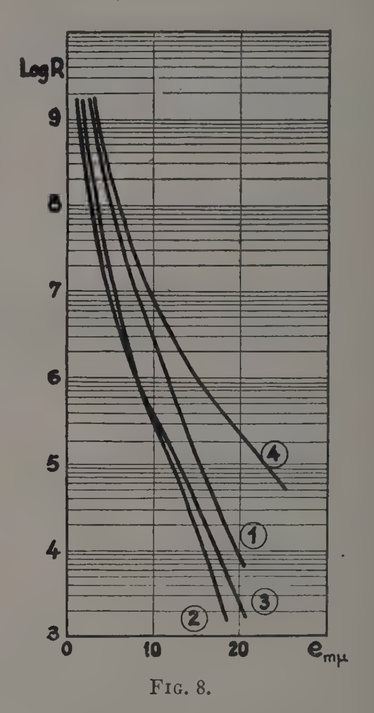



Fig. 8.

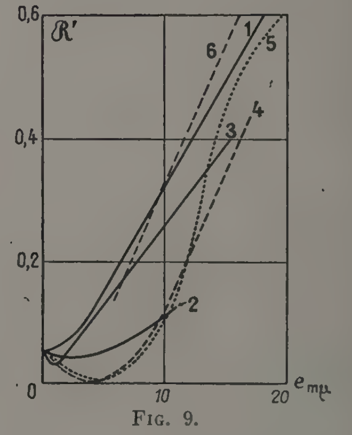



Fig. 9.

1. — Théorique.
2. — Perrot.
3. — Perrot-David.
4. — Rouard.
5. — Faust.
6. — Krautkramer.

et électriques ayant été mesurés simultanément sous vide.

A partir des courbes des deux figures ci-dessus, nous avons tracé (*fig.* 11) celles qui donnent l'amplitude de l'onde réfléchie du côté du support, ainsi que la courbe théorique déduite des constantes optiques du métal massif dans le cas du verre et dans le cas du quartz.

Ces courbes sont tracées dans le plan complexe en prenant pour module la racine carrée du facteur de réflexion $\mathcal{R}'$ (côté support) et pour argument la variation $\varphi'$ de phase lorsque l'on passe de la réflexion métallique à la réflexion vitreuse.

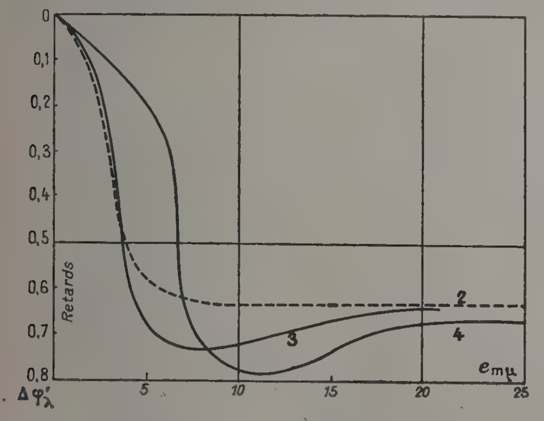



Fig. 10. — $\lambda = 5\,461$ Å.

2. Perrot-David (Ag thermique, mesures sous vide).
3. Rouard (Ag cathodique — mesures dans l'air).
4. Faust (Ag thermique — mesures dans l'air).
(Les courbes 3 et 4 ont été tracées par continuité dans le sens des retards sans tenir compte d'un saut de phasee.)

Elles montrent nettement que dans le domaine où la lame est granulaire, les constantes optiques « apparentes » ainsi que les constantes optiques « intrinsèques » de l'ensemble des particules métalliques sont très différentes de celles du métal pris à l'état massif ($\nu = 0{,}18$, $\chi = 3{,}67$).

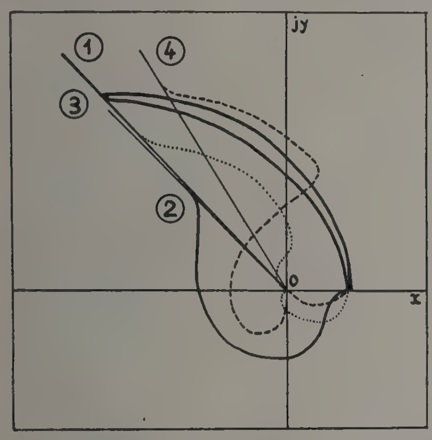



Fig. 11. — Valeurs : 1. Théoriques. 2. Perrot-David. 3. Rouard ..... 4. Faust - - - -.

La figure 12 se rapporte à des courbes théoriques relatives à des amplitudes tracées dans le plan complexe pour une même valeur de $\chi$ et des valeurs croissantes de $\nu$, à partir des courbes donnant les facteurs de réflexion et les variations de phase en fonction de l'épaisseur déterminée par méthode graphique (8). En rapprochant ces différents systèmes de courbes, on peut déduire que l'indice de réfraction du métal augmente fortement lorsque l'épaisseur « équivalente » de la lame diminue. Il semble, en outre, qu'à partir d'une certaine épaisseur, l'argent cathodique a des constantes optiques plus rapprochées de celles du métal massif que celles de l'argent thermique.

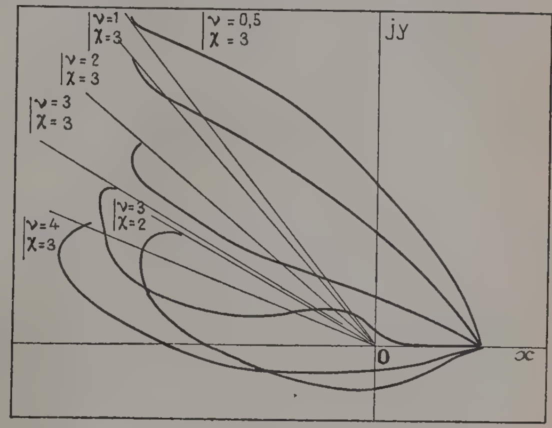



Fig. 12.

Notons, enfin, que pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,461$ Å, nous avons toujours observé des retards régulièrement croissants avec l'épaisseur. Par contre, certaines courbes tracées avec des longueurs plus faibles indiquent des variations de phase qui sont d'abord des retards et qui pour les plus fortes épaisseurs terminent par des avances.

De toutes façons, les paramètres optiques ci-dessus étudiés sont bien définis par l'amplitude $\sqrt{\mathcal{R}'}\, e^{i\varphi'}$ et toute saute de phase de $2\pi$ ne modifie en rien la forme de la courbe.

Signalons enfin qu'en faisant varier le champ électrique appliqué nous avons constaté les écarts habituels par rapport à la loi d'Ohm pour les lames stabilisées. Nous n'avons observé, dans ce cas, que des variations négligeables dans les paramètres optiques. Dans le cas des lames en évolution les variations du champ électrique semblent influer sur les changements de phase de façon bien moins importante que sur la résistance de la lame [5].

## DISCUSSION

*M. Borel.* — N'avez-vous pas observé l'effet d'un facteur tel que le champ électrique appliqué pendant l'évolution spontanée, la température du support ou la vitesse de formation des lames sur les écarts à la loi d'Ohm ? J'ai constaté, par exemple que deux lames de même résistivité superficielle avaient, pour une même valeur du champ électrique, des écarts à la loi d'Ohm différents. La

lame formée le plus rapidement ayant un écart plus faible.

*M. Perrot.* — Nous avons justement parlé de l'action du champ électrique sur l'évolution. En ce qui concerne l'étude de l'influence de la vitesse de préparation des lames sur les écarts à la loi d'Ohm, cela n'a pas encore été fait.

*M. Borel.* — Avez-vous fait des mesures pour des champs croissants ou décroissants ?

*M. David.* — Oui, pour les deux sens de variation du champ.

*M. Borel.* — En éliminant alors la première montée, car il y a une certaine hystérésis ?

*M. David.* — Oui.

*M. Ronchi.* — Je désire savoir si, dans les mesures du facteur de réflexion, on a essayé de tenir compte aussi de la diffusion, puisque la réflexion se faisait sur des surfaces aussi irrégulières du point de vue géométrique. Je crois que de là on pourrait tirer des renseignements utiles au sujet de la structure des lames minces.

*M. Perrot.* — C'est en effet une question très importante, les particules des lames granulaires sont très petites devant la longueur d'onde utilisée. Il y a là un calcul à faire. Cependant, en lumière normale, je n'ai pas constaté de diffusion latérale jusqu'à des épaisseurs assez faibles (4 ou 5 mμ) des lames. Il semble que l'ensemble des grains provoque un effet global, dont la résultante est telle que, au fond, tout va se centrer autour de la réflexion normale. Je ne pense pas que cela constitue exactement une réponse à votre question, mais je crois qu'il est très important de poser ce problème.

*M. Rouard.* — La diffusion est difficile à mettre en évidence en incidence normale. Déjà de Grammont, en 1931, l'avait étudiée en incidence voisine de l'incidence limite. A cette époque, la précision des mesures était insuffisante (1 % environ). L'utilisation des multiplicateurs d'électrons a fait faire de grands progrès dans ce domaine et à l'heure actuelle il ne paraît plus possible de négliger la diffusion, même en incidence normale.

*M. Cotton.* — Les résultats de calcul conduit par un procédé analogue à celui de M. Perrot coïncident assez exactement avec les résultats expérimentaux pour les facteurs de réflexion côté air et côté support. Mais pour les variations de phase ces calculs ne sont pas en accord avec l'expérience. De plus, je signale que la diffusion de la lumière par des dépôts minces d'argent cathodique avait été étudiée, il y a une vingtaine d'années, par le duc de Grammont. Il déposait l'argent sur la surface hypoténuse d'un prisme à réflexion totale et observait la lumière diffusée par ce film, frappépar la lumière venant dans le verre sous une incidence très voisine de l'incidence limite.

*M. Van Itterbeek.* — Quelle est la reproductibilité pour les différents temps de projection ?

*M. Perrot.* — Lorsque les temps sont assez longs, les résultats sont très reproductibles. Pour les temps de projection très faibles, et lorsqu'il s'agit de lames très résistantes (granulaires) il est extrêmement difficile de reproduire exactement un temps de projection déterminé et, là, les résultats sont un peu moins reproductibles.

*M. Néel.* — Avez-vous fait des expériences en faisant varier les degrés de vide ?

*M. Perrot.* — Je l'ai fait il y a longtemps, les résistances en particulier sont assez différentes.

*M. Vodar.* — Je voudrais simplement signaler qu'on arrive à des résultats reproductibles (à 20 ou 30 % près) lorsqu'on opère sous un très bon vide.

*M. Perrot.* — Je suis de votre avis.

*M. Van Itterbeek.* — La température du support a aussi une influence très grande sur les résultats des mesures. Nous avons fait quelques expériences à ce sujet.

*M. Perrot.* — Nous l'avons aussi observé mais non systématiquement mesuré.

*M. Van Itterbeek.* — Nous avons en effet monté un appareillage qui permet de noter cette température à 5° près aux environs de la température de He liquide.

*M. Ribaud.* — Les différents auteurs attribuent les mots minces ou épais à des lames dont les domaines d'épaisseurs sont différents d'un auteur à l'autre. Pour éviter de telles confusions entre lames « épaisses », « minces » et « très minces », il serait utile de préciser une terminologie.

*M. Perrot.* — Oui. — Je précise, comme nous l'avons dit, que dans notre texte il s'agit de lames « granulaires ».

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Perrot (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 1269.
— XIXe Colloque international sur les propriétés optiques des lames minces solides, Marseille, 1949, *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 384.
[2] Perrot (M.) et Arcaix (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, p. 1139.
[3] Malé (D.), *Ann. Physique*, 1954, **9**, 10-51.
[4] Blanc-Lapierre (A.) et Perrot (M.), *Mémorial des Sciences Physiques*, fasc. 57, Gauthiers-Villars, 1954.
[5] Perrot (M.) et David (J. P.), 79e Congrès des Sociétés Savantes, Alger, 1954, Gauthiers-Villars Éditeur.
[6] Nifontoff (N.) et Perrot (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 228.
Nifontoff (N.), *C. R. Acad., Sc.*, 1954, **238**, 1200.
[7] Rouard, *Ann. Physique*, 1937, **7**, p. 291.
[8] Perrot (M.), *Ann. Physique*, 1944, **19**, 150.

# CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES LAMES MINCES ANISOTROPES

Par E. H. SONDHEIMER,
Queen Mary College, Londres.

**Summary.** — In thin metallic films the effective free path of the conduction electrons is shortened by collisions with the surfaces of the film and, when the thickness is small compared with the bulk free path, the current is carried mainly by electrons which move nearly parallel to the surface. As a consequence, when the orientation of the crystal axes relative to the surface is varied in single crystal films, different groups of electrons corresponding to different regions of the Fermi surface become prominent in determining the resistance, and the resistance may therefore be expected to show a much greater variety of anisotropic behaviour than is observed in the bulk metal. It is suggested that measurements of the anisotropy of the resistance of single crystal films may provide useful information about the shape of the Fermi surface in metals.

C'est un fait bien connu que les lames métalliques très minces ont des propriétés électriques variées et compliquées qui ne sont encore, en aucune façon, complètement connues. Le comportement des lames, dont l'épaisseur dépasse un micron à peu près, est néanmoins beaucoup plus simple, et leurs propriétés de résistance sont souvent évaluées assez efficacement en présumant que le comportement des lames est semblable à celui du métal massif, sauf un mécanisme additionnel de résistance dû à la réflexion diffuse des électrons sur les parois de la lame. Cet effet n'est accusé que lorsque le libre parcours des électrons est grand par rapport à l'épaisseur de la lame, et dans les lames de l'épaisseur considérée ici, des expériences à la température de l'hélium liquide sont nécessaires afin d'obtenir les longs libres parcours requis [1]. Des expériences de ce genre donnent une évaluation directe du libre parcours des électrons dans les métaux. Un phénomène d'un type apparenté est l'effet de peau anomal dans les métaux, où le libre parcours est comparé à la profondeur de pénétration d'un champ électromagnétique à haute fréquence dans le métal [2].

Des travaux théoriques et expérimentaux récents sur l'effet de peau anomal [3], [4], [5] ont démontré que ces effets de libre parcours moyen peuvent s'employer pour fournir des renseignements particulièrement importants au sujet de la structure électronique des métaux lorsque les expériences sont faites sur monocristaux. La conductivité électrique $\sigma$ d'un métal anisotrope est généralement représentée par un tenseur symétrique de deuxième ordre, et l'anisotropie de $\sigma$ est déterminée par les cosinus de direction spécifiant la direction du passage du courant relatif aux axes du cristal. La situation dans l'effet de peau anomal est moins simple, et peut être plus facilement comprise à l'aide du « concept d'inefficacité » de Pippard. D'après ceci, seuls les électrons qui circulent quasi parallèlement à la surface du métal contribuent au courant d'une manière appréciable, en sorte que pour l'orientation différente des axes du cristal relativement à la surface, différents groupes d'électrons entrent en jeu, et la résistance ne dépend pas seulement de la direction du passage du courant, mais aussi de l'orientation de la surface relative aux axes du cristal. De cette manière la géométrie locale de la surface Fermi est réfléchie dans le comportement de la résistance de surface.

Nous avons cru intéressant de souligner que des considérations analogues s'appliquent au comportement des lames minces. Fuchs [6] donne la théorie exacte des effets de libre parcours moyen dans les lames minces isotropes, mais il est assez difficile de l'étendre aux lames anisotropes dans les cas généraux. Aussi limiterons-nous la discussion aux lames fort minces par rapport au libre parcours, vu les résultats particulièrement frappants qui peuvent être obtenus en ceci par des arguments simples quoique non rigoureux.

Si nous considérons d'abord le cas des isotropes, nous pouvons présumer que tous les libres parcours ont leur point de départ à la surface, et que le libre parcours effectif est la moyenne de tous les libres parcours d'un électron donné, le libre parcours étant conçu comme la distance jusqu'à l'intersection suivante avec la surface ou comme un libre parcours ordinaire, en prenant le plus court d'entre eux [7]. Si nous admettons, de plus, que la densité des électrons circulant de la surface vers l'intérieur est uniforme (réflexion diffuse), nous pouvons établir ce qui suit : si $\Theta$ est l'angle entre la direction du mouvement et la normale à la surface de la lame, et $\Theta_0 = \arccos b/l$,

$$l_{\text{eff}} = \int_0^{\Theta_0} \frac{b}{\cos\Theta} \sin\Theta \, d\Theta + \int_{\Theta_0}^{\frac{1}{2}\pi} l \sin\Theta \, d\Theta = b\left(\text{Ln}\,\frac{l}{b} + 1\right), \quad (1)$$

où $b$ est l'épaisseur de la lame et $l$ le libre parcours

dans le métal massif. Par conséquent on obtient pour des lames fort minces

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{l_{eff}}{l} = \frac{b}{l}\,\mathrm{Ln}\,\frac{l}{b} \qquad (2)$$

approximativement, avec $\sigma_0$ comme conductivité du métal massif ; ceci correspond (à l'exception d'un facteur numérique) au terme dominant obtenu dans la théorie exacte. En examinant les intégrales, on constate que l'apport principal à $l_{eff}$ quand $l \gg b$ provient des valeurs de $\Theta$ proche de $\Theta_0$ ; ceci peut s'exprimer en écrivant

$$\sigma/\sigma_0 = f\,ln\,f^{-1},$$

où $f = b/l$ peut être considéré comme la fraction des électrons qui contribue pleinement au processus conducteur dans les lames fort minces.

On peut étendre ce résultat au cas général d'un métal où la surface de Fermi est de forme arbitraire au moyen des arguments généraux employés par Pippard [4]. Pour donner une première idée des résultats, nous allons cependant circonscrire notre attention sur le modèle le plus simple d'un cristal de métal uniaxe, dans lequel la surface Fermi est supposée être un ellipsoïde de révolution autour de l'axe principal. Dans ce cas la fraction des électrons efficace dans le processus conducteur dépend de l'angle entre l'axe principal de l'ellipsoïde et la normale à la surface de la lame, et par le recours à des arguments similaires à ceux que Pippard a employés [4] il est aisé de démontrer qu'à présent

$$f = \frac{b}{l}(1 + a\cos^2\psi)^{-\frac{1}{2}}, \qquad (3)$$

où $l$ est un libre parcours proprement défini, et où $1 + a$ marque le rapport de la conductivité $\sigma(1 + a)$ du métal massif le long de l'axe principal à la conductivité $\sigma$ dans le plan normal à l'axe principal de l'ellipsoïde.

Admettons maintenant, par analogie avec le cas de l'isotrope, que la conductivité de la lame soit rendue par

$$\sigma(\psi) = \sigma_0(\psi)\,f\,\mathrm{Ln}\,f^{-1}, \qquad (4)$$

où $\sigma_0(\psi)$ est la conductivité du métal massif mesurée dans les mêmes conditions géométriques que $\sigma(\psi)$. Ici l'intérêt dominant réside dans les conductivités $\sigma^{(1)}$ et $\sigma^{(2)}$ mesurées selon les directions principales de la surface de la lame, c'est-à-dire pour le passage du courant dans et perpendiculairement au plan contenant l'axe du cristal et la normale à la surface. Ces conductivités sont représentées dans le métal massif par

$$\sigma_0^{(1)}(\psi) = \sigma\,\frac{1 + a}{1 + a\cos^2\psi}, \quad \sigma_0^{(2)}(\psi) = \sigma\,; \qquad (5)$$

de là, en combinant (3), (4) et (5), nous arrivons, pour les lames minces anisotropes, à

$$\left.\begin{aligned} \sigma^{(1)}(\psi) &= \frac{\sigma(1 + a)}{(1 + a\cos^2\psi)^{3/2}}\,\frac{b}{l}\,\mathrm{Ln}\left\{\frac{l}{b}(1 + a\cos^2\psi)^{1/2}\right\}, \\ \sigma^{(2)}(\psi) &= \frac{\sigma}{(1 + a\cos^2\psi)^{1/2}}\,\frac{b}{l}\,\mathrm{Ln}\left\{\frac{l}{b}(1 + a\cos^2\psi)^{1/2}\right\}. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

La théorie exacte, basée sur un prolongement de l'analyse de Fuchs [6], mène au même résultat quand $b \ll l$, si ce n'est pour un facteur numérique constant qui est dépourvu d'intérêt.

D'une façon plus générale, si les électrons conducteurs occupent plusieurs bandes d'énergie, les surfaces d'énergie étant sphéroïdales (de formes différentes mais ayant en commun un axe principal) dans les bandes différentes, nous arrivons à

$$\sigma^{(1)} = \sigma^{(1)\prime} + \sigma^{(1)\prime\prime} + \ldots, \quad \sigma^{(2)} = \sigma^{(2)\prime} + \sigma^{(2)\prime\prime} + \ldots, \qquad (7)$$

où $\sigma^{(1)\prime}$, etc..., sont exprimés par les expressions de la forme (6) mais avec des paramètres $\sigma'$, $a'$, $l'$ etc... qui se rapportent aux électrons dans une bande particulière seulement.

Prenons le cas de l'étain à titre d'exemple. La conductivité à l'état massif de ce métal est presque isotrope dans la région de résistance résiduelle à très basses températures, avec $a = -0.12$ [8], mais l'effet de peau anomal dans les fils monocristaux de l'étain est décidément anisotrope [3]. Sondheimer [5] a montré que le modèle le plus simple capable de reproduire les résultats de Pippard [3] est un de ceux dans lesquels la surface Fermi consiste en deux ellipsoïdes ; une conformité approximative avec l'expérience peut être obtenue en admettant que

$$a' = 5, \quad a'' = -0.95, \quad l'/l'' = 0.41.$$

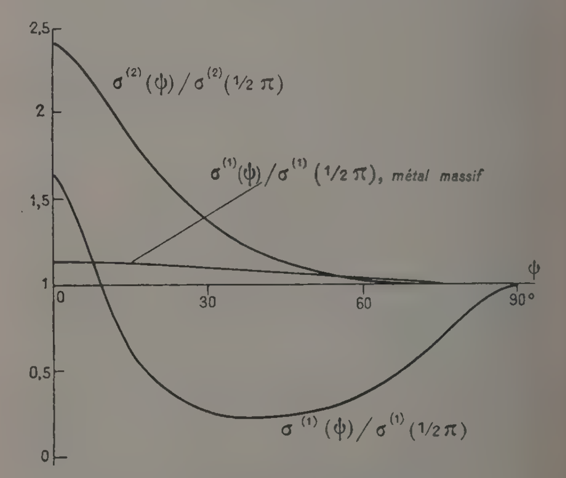



**Fig. 1. — Conductivité électrique d'une lame mince anisotrope.**

L'emploi de ces valeurs dans (7) en admettant en plus que $l''/b = 100$ donne les courbes indiquées dans la figure 1. La forte anisotropie de, à la fois, $\sigma^{(1)}$ et $\sigma^{(2)}$ est remarquable, et accuse le

contraste avec le comportement presque isotrope du métal massif.

En vue des nombreuses approximations que présente la théorie actuelle, et de la nature artificielle du modèle, les résultats ci-dessus ne peuvent revendiquer de signification qu'à titre d'exemple ; il faut néanmoins préciser que les expériences du genre de celles que nous venons de suggérer, si elles pouvaient être pratiquées, ne laisseraient pas d'être importantes et intéressantes comme une méthode nouvelle pour l'étude de la configuration électronique des métaux. Nous n'essaierons pas de discuter le problème pratique, qui offre une difficulté évidente, de la préparation des lames monocristallines du type requis ici ; mais il faut insister sur le fait que, aux plus basses températures, le libre parcours électronique dans l'étain très pur est de l'ordre de $10^{-2}$ cm ; en sorte que les effets que nous venons de discuter ici peuvent s'observer dans les lames épaisses de plusieurs microns d'épaisseur.

---

## DISCUSSION

*M. Van Itterbeek.* — Je voudrais faire remarquer à M. Sondheimer que nous avons fait aussi des mesures sur l'étain. Mais nous avons attaqué le problème d'une manière différente de celle de M. Pippard. Cependant nous arrivons aux mêmes résultats. Nous supposons que nous avons mesuré la profondeur de pénétration du champ magnétique dans l'état supraconducteur. Nous avons beaucoup de raisons de croire que nous avons des couches lacunaires avec des cristaux d'étain orientés perpendiculairement à la surface, on le constate à une chute très aiguë de résistance. De même les variations d'anisotropie de la surface en fonction de $\theta$ correspondent très bien à cette structure.

*M. Mayer.* — Je voudrais signaler que nous sommes en train de mesurer à Claustal l'effet Hall de couches minces de métaux alcalins, en fonction de l'épaisseur, dans le but de déterminer le nombre d'électrons de conduction et de retrouver la théorie du « Weglangeneffekte » qui prévoit qu'il est possible de déterminer également par ce procédé l'impulsion de Fermi de ces électrons : $m\,\bar{v}$.

*M. Abelès.* — Si on faisait des mesures dans l'infrarouge, est-ce que cela ne donnerait pas des résultats plus simples ?

*M. Sondheimer.* — A quelle température ?

*M. Abelès.* — A basse température.

*M. Sondheimer.* — C'est très compliqué. Il y a un effet de peau anomal très important dans la région infrarouge ainsi que dans la région des ondes centimétriques. Les calculs sont beaucoup plus difficiles dans cette région que dans celle de Pippard, pour des raisons mathématiques.

Je pense aussi qu'il serait très intéressant d'étudier l'anisotropie, pour les propriétés optiques de tels films aux très basses températures.

*M. Colombani.* — Je crois que la question posée par M. Abelès a été résolue. Dingle n'a-t-il pas fait des calculs dans l'infrarouge ?

*M. Sondheimer.* — Oui, mais seulement sur des métaux isotropes. Nous avons essayé de généraliser les calculs de Dingle dans l'infrarouge pour le cas de métaux anisotropes.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] ANDREW (E. R.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1949, A **62**, 77.
[2] CHAMBERS (R. G.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **215**, 481.
[3] PIPPARD (A. B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **203**, 98.
[4] PIPPARD (A. B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **224**, 273.
[5] SONDHEIMER (E. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **224**, 260.
[6] FUCHS (K.), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 100.
[7] LOVELL (A. C. B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **157**, 311.
[8] PIPPARD (A. B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **216**, 547.

---

# LE LIBRE PARCOURS MOYEN DES ÉLECTRONS DE CONDUCTIBILITÉ ET DES ÉLECTRONS PHOTOÉLECTRIQUES MESURÉ AU MOYEN DE LA MÉTHODE DES COUCHES MINCES

Par H. MAYER, R. NOSSEK et H. THOMAS,
Physikalisches Institut der Bergakademie, Clausthal, Allemagne.

**Summary.** — By the thin-layer method, it is possible to measure accurately the average free ranges of conductibility electrons in a metal, as well as that of photo-electrons, different from the former. First results of a measurement concerning K are given.

A. **Électrons de conductibilité.** — INTRODUCTION. — On sait depuis longtemps que la conductibilité (spécifique) d'une lame métallique mince varie pour un métal donné en fonction de

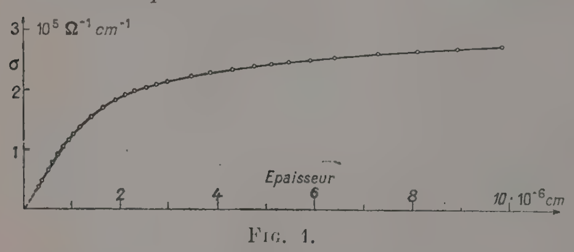



FIG. 1.

son épaisseur. La figure 1 montre cette dépendance pour le métal alcalin K déposé par évaporation thermique sous vide très élevè sur la surface très pure et très plane d'un support en verre dur à la température basse de $O_2$ liquide. Puisque les conditions de l'expérience restent constantes, ce résultat est reproductible à volonté.

Il est bien connu que Thomson [1] fut le premier qui a essayé d'expliquer cette diminution de la conductibilité par le fait d'une diminution du libre parcours moyen $l$ due aux collisions des électrons sur les deux surfaces très rapprochées de la couche mince. Puis la théorie basée sur cette idée fut élaborée par Fuchs [2], Chambers [3] et Sondheimer [4], donnant les expressions exactes pour la relation entre la conductibilité σ et le rapport

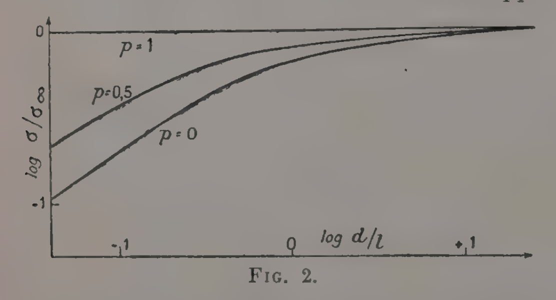



FIG. 2.

$\varkappa = d/l$, $d$ étant l'épaisseur de la couche. Ces expressions, très compliquées pour le cas général, sont résumées dans le graphique de la figure 2, d'après Sondheimer, pour les deux cas [1] où une fraction $p = 0,5$ des électrons est réfléchie conformément à la loi de réflexion, le reste étant diffusé, et [2] où tous les électrons sont diffusés ($p = 0$). Pour le cas spécial de $\varkappa = d/l \leqslant 0,2$ et $p = 0$ la relation générale très compliquée peut être simplifiée. On a alors la formule simplifiée

$$\frac{\sigma}{d} = \frac{3}{4}\frac{\sigma_\infty}{l}(\text{Ln}\, l + c - \text{Ln}\, d) \qquad (1)$$

$\sigma_\infty$ étant la conductibilité du métal massif et $c$ une constante égale à 0,4228. On remarque que selon cette relation le rapport est une fonction linéaire de Ln $d$. C'est pourquoi cette relation est convenable pour une étude expérimentale de la théorie, parce que non seulement $d$ mais aussi σ peuvent être mesurées.

Le domaine de validité de la formule (1) est limité, vers les grandes valeurs de $\varkappa$ par la condition $d/l \leqslant 0,2$, et vers les petites valeurs de $\varkappa$ en supposant avec la théorie citée que les deux surfaces de la couche mince soient parfaitement planes et parallèles. Évidemment il est très difficile de satisfaire à cette condition. A cause de la nature statistique de l'évaporation thermique sous vide l'existence d'une certaine rugosité superficielle est inévitable, quand même la condensation a lieu sur un support très refroidi, et la mobilité, et par conséquent l'agglomération des atomes condensés, sont peu considérables. Il faut donc supposer une variation de l'épaisseur d'une couche, égale, au moins, à un ou deux diamètres atomiques. C'est pourquoi la condition de plan parallélisme ne peut être considérée accomplie qu'au-dessus des épaisseurs de 10-20 diamètres d'atome pour le moins. La formule due à Sommerfeld, pour la conductibilité électrique d'un métal massif

$$\sigma_\infty = \frac{N.l.e^2}{m.v}$$

$N$ étant le nombre, $e$ la charge, $m$ la masse et $v$ la vitesse maximum des électrons permet de calculer d'une façon théorique le libre parcours moyen $l$, par exemple pour le métal alcalin K en supposant un électron libre pour chaque atome.

On obtient la valeur de 354 Å à la température de 0° C. Il en résulte, qu'à la température de nos mesures (90° K), le domaine de validité et d'application de la formule (1) pour le métal K, est compris entre 60 et 200 Å environ.

Il nous semblait donc possible d'étudier l'exactitude de la formule (1) en mesurant la résistance électrique, pendant la condensation d'une couche, en fonction de l'épaisseur. Il était absolument nécessaire d'éviter : 1°) la condensation des atomes étrangers pendant la condensation des atomes du métal étudié en utilisant aussi bien un métal purifié par distillation réitérée sous vide, et un vide très élevé ($\sim 10^{-9}$ mm Hg) et contrôlé ; 2°) la variation de la structure de la couche mince pendant la durée des mesures, en refroidissant et en assurant la constante d'augmentation de l'épaisseur par la constante de l'intensité du jet atomique.

Technique expérimentale. — Pour obtenir et maintenir le vide élevé de $10^{-9}$ mm Hg mesuré et sans cesse contrôlé à l'aide d'un manomètre à

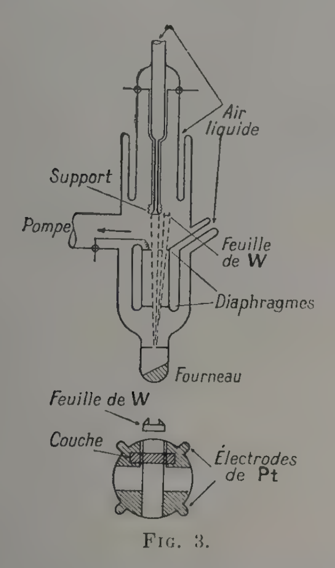



Fig. 3.

ionisation d'après Alpert [5], la cellule (*fig.* 3) est en entier en verre dur. Elle est soudée directement à la pompe à diffusion de Hg, par interposition de deux pièges à condensation, dont l'un est avec charbon absorbant ; masticages, robinets et rodages graissés sont absolument évités. Les atomes du métal étudié sont condensés sur la surface du support en verre formé par la base d'un tube en verre, refroidi au moyen de $O_2$ liquide. Ces atomes condensés forment un pont entre les deux électrodes en Pt produites à l'avance par évaporation thermique sous vide. L'épaisseur de la couche est déterminée au moyen d'une feuille incandescente de tungstène [6]. Pendant la condensation et l'augmentation constante de la couche, nous avons déterminé la conductibilité électrique en mesurant, d'une façon continue, l'intensité du courant électrique dans la couche, due à une petite tension appliquée.

Résultats. — Nous avons étudié la constante de la structure des couches de différentes épaisseurs à la température de $O_2$ liquide en observant la résistance électrique à épaisseur constante, après avoir fermé l'entrée, pour les atomes alcalins. La figure 4 montre un exemple pour trois épaisseurs différentes. On remarque que la résistance reste constante pendant un temps comparable à la durée de la mesure.

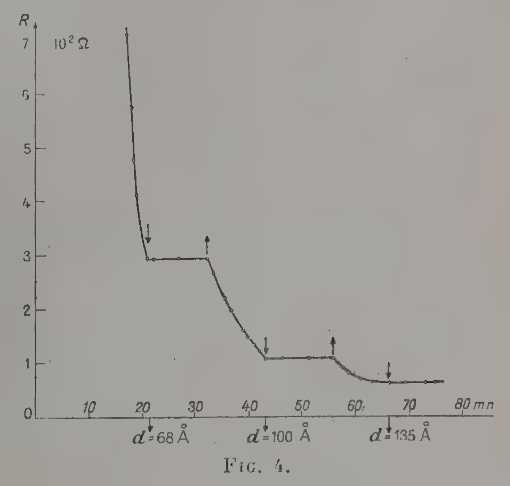



Fig. 4.

L'application de la méthode ci-dessus suppose la validité de la loi d'Ohm. Nous avons donc étudié aussi la relation entre la résistance et la tension appliquée. La figure 5 montre que la loi d'Ohm est valable pour les faibles tensions appliquées.

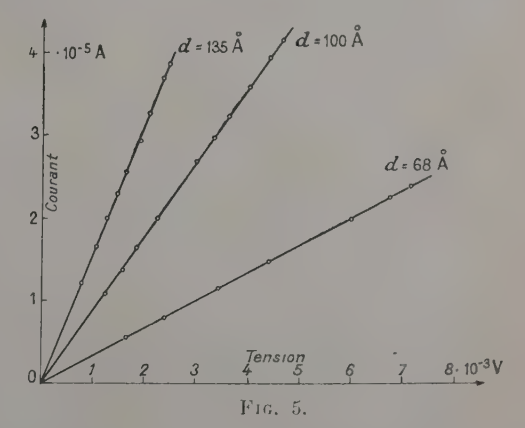



Fig. 5.

La figure 6 montre la variation observée de la résistance en fonction de l'épaisseur des couches de K. On remarque que la résistance très élevée du support en verre reste invariable jusqu'à une

épaisseur correspondant à 3/4 d'une couche monoatomique [1]. Après ce commencement la conductibilité électrique s'accroît ou la résistance décroît d'une façon rapide de quatre ordres de grandeur jusqu'à l'épaisseur d'une seule couche monoatomique. Puis de quatre ordres de grandeur jusqu'à l'épaisseur de deux couches monoatomiques.

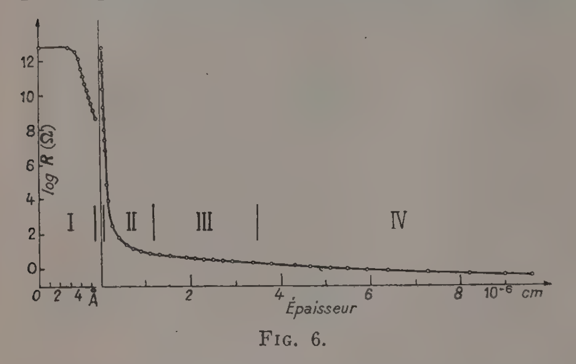



Fig. 6.

En vue d'une analyse quantitative, il semble convenable de diviser cette variation de la conductibilité en quatre domaines. Dans le premier domaine, jusqu'à l'épaisseur d'une seule couche monoatomique, la couche ne peut être considérée comme continue. Dans le domaine suivant, qui comprend des épaisseurs de quelques couches monoatomiques, la rugosité superficielle est considérable, comparée à l'épaisseur et la condition de la théorie citée ci-dessus n'est pas encore accomplie. C'est donc le troisième domaine où la formule simplifiée (1) sera applicable.

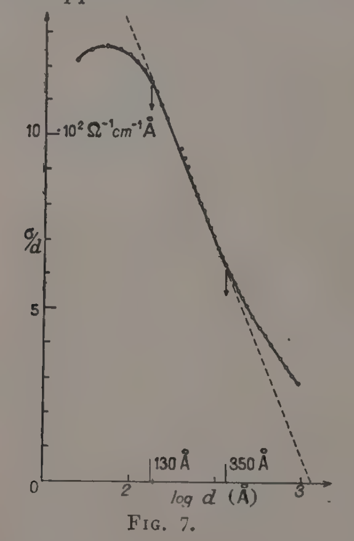



Fig. 7.

Dans la figure 7 nous avons introduit conformément à la formule (1), le rapport $\sigma/d$ en fonction de log $d$. On remarque que dans le domaine des épaisseurs de 130-350 Å les points de mesure sont situés sur une droite. L'inclinaison de cette droite et son intersection avec l'abscisse donnent le libre parcours moyen des électrons à 90 ° K et la conductibilité du métal massif dont la structure est égale à celle de la couche. Dans le tableau suivant sont données quelques valeurs obtenues pour le métal alcalin K, pour différentes vitesses d'évaporation [2].

| Nr. | $l_{273°K}$ Å | $l_{90°K}$ Å | $\sigma_{\infty}^{90°K}$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ | $v$ Å $min^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — |
| XI/23 | 358 | 1 071 | $4,7.10^5$ | 16,7 |
| XI/29 | 389 | 1 112 | 4,5. | 16,7 |
| XI/53 | 379 | 1 225 | 5,1. | 8,3 |
| XI/61 | 411 | 1 265 | 4,8. | 8,3 |
| XI/67 | 335 | 1 105 | 5,2. | 9,0 |
| XI/73 | 342 | 1 165 | 5,3. | 8,6 |
| XII/3 | 398 | 1 083 | 4,3. | 5,7 |
| XII/35 | 260 | 800 | 4,8. | ← 21,4 |

$l_{273°K}^{exp} = 360 \pm 20$ Å $\quad \sigma_{90°K}^{\infty,couche} = (4,8 \pm 0,1).10^5 \Omega^{-1}cm^{-1}$

$l_{273°K}^{th} = 354$ Å $\quad \sigma_{90°K}^{\infty,massif} = 5,9.10^{5-1}\ cm^{-1}$

On remarque dans la figure 7 que pour des épaisseurs au-dessus du 3e domaine les points mesurés s'écartent de la droite donnée par la formule simplifiée (1). Pour effectuer la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux dans le 4e domaine des épaisseurs, les plus grandes, nous avons introduit dans la figure 8, d'une part la

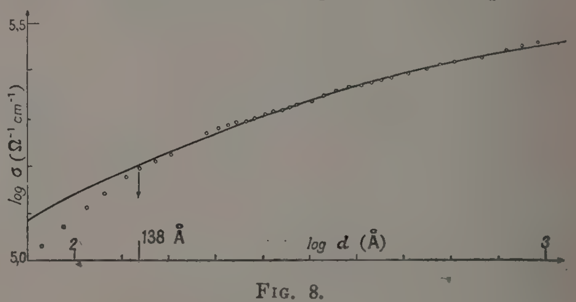



Fig. 8.

courbe théorique déterminée à l'aide de la relation de Sondheimer pour le cas général des épaisseurs quelconques, d'autre part les résultats obtenus pour des épaisseurs plus grandes, au-dessus du 3e domaine. Sauf à des épaisseurs plus petites l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

[1] Nous définissons une couche comme monoatomique ayant une épaisseur égale à la constante de la grille cristalline. Voir Lovell, *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **157**, 311.

[2] La valeur mesurée de 360 ± 20 Å et son accord avec la valeur théorique de 354 Å ne peuvent être considérées comme définitives, pour deux raisons : (1) Les valeurs pour le coefficient d'ionisation des atomes de K sur une surface incandescente de W mesurées jusqu'à présent par divers auteurs, montrent des grandes différences [6]. Nous avons utilisé, la valeur de 56 % mesurée par Mayer [6]. (2) Nous supposons $p = 0$ c'est-à-dire que tous les électrons sont diffusés après les collisions sur les surfaces de la couche mince. Mais jusqu'a présent il y a pas de possibilités pour une détermination expérimentale de $p$.

Dans le premier domaine au-dessous d'une couche monoatomique, la couche n'est pas continue. Il nous semble certain que, dans ce domaine, la couche est constituée d'un certain nombre d'agrégats ou d'îles d'atomes à cause du caractère statistique de l'évaporation et de la condensation. La conductibilité d'une telle couche sera donc due à deux mécanismes : le passage des électrons d'une île à l'autre par l'effet tunnel et la conductibilité métallique propre des îles elles-mêmes. La grandeur de la résistance électrique sera déterminée par le premier mécanisme seulement, la résistance due au second mécanisme étant très petite comparée à la résistance due à l'effet tunnel entre les îles. En applicant la théorie des contacts électriques due à Holm [7] à une multiplicité d'îles équidistantes montées en parallèle et en série, on obtient une expression :

$$\log R = \log A + 0{,}578\, a \quad (^3) \tag{3}$$

en utilisant le travail d'extraction des électrons pour le métal K. $R$ est la résistance de la couche, $A$ une constante dépendant de la géométrie de la couche et $a$ la distance entre deux îles en Å. En supposant, en vue d'une simplification du calcul, une forme carrée des îles, on obtient

$$a = \sqrt{\frac{F}{N}}\,(1 - \sqrt{\Theta}) \quad (^4) \qquad \text{et}$$

$$\log R = B - 0{,}578 \sqrt{\frac{F}{N}\Theta} \tag{4}$$

$B$ étant une constante dépendant de même de la géométrie de la couche, $N$, le nombre des îles sur la surface $F$ et $\Theta$ la « Bedeckung » [6]. On remarque que cette relation demande une dépendance linéaire

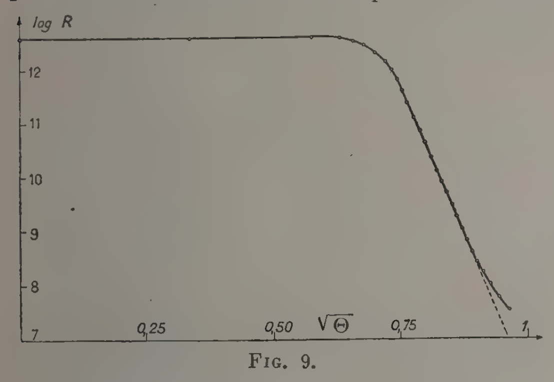



Fig. 9.

entre $\log R$ et $\sqrt{\Theta}$. La figure 9 montre que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec cette relation. L'inclinaison de la droite permet de déterminer $N$. $\Theta$ étant connu on peut encore calculer $a$, la distance moyenne entre les îles, et le nombre moyen des atomes dans une île. On obtient $N \sim 6.10^{12}$ îles/cm² ; $a \sim$ 4-10 Å et ensuite un nombre moyen de 50 à 100 atomes par île. Ces nombres semblent justifier l'interprétation ci-dessus.

(3) Cette équation correspond à la droite donnée de Holm (*l. c.*, p. 117) dans la figure 22,05 pour un travail d'extraction de 2 eV.

(4) On obtient une relation de même forme en supposant d'autres formes géométriques simples pour les îles.

B. **Électrons photoélectriques.** — En même temps, avec le mécanisme de la conductibilité des couches minces de K, nous avons étudié l'effet photoélectrique de ces couches pour obtenir, entre autres, dans les mêmes conditions, le libre parcours des électrons photoélectriques qui intervient dans les théories de cet effet. Ce libre parcours des électrons photoélectriques dans un métal est différent du libre parcours des électrons de conductibilité.

Cette différence est facile à comprendre. La *conductibilité* métallique est déterminée par *l'impulsion* totale donnée du champ électrique au gaz des électrons libres en bloc. Tout au contraire de ce mécanisme *l'émission* d'un électron photoélectrique (ou secondaire) est seulement déterminée par *l'énergie* de cet électron individuel.

Conformément à ces deux mécanismes différents, le libre parcours moyen des électrons de conductibilité est défini par la distance moyenne parcourue par un électron jusqu'à ce que le surplus de *son impulsion*, due au champ électrique, soit transféré au réseau cristallin. Au contraire, le libre parcours moyen des électrons photoélectriques dans l'intérieur d'un métal peut être défini par la distance moyenne parcourue d'un électron jusqu'à ce que *son énergie* ne soit plus suffisante pour sa sortie. Dans le premier cas, ce transfert est seulement influencé par l'action réciproque entre les électrons de conductibilité d'une part, les vibrations thermiques — c'est-à-dire, par l'absorption et l'émission des phonons — et les défauts du réseau cristallin d'autre part. Mais ces deux processus ne changent pas l'énergie d'un électron particulier, en première approximation, et n'influencent donc pas le libre parcours des électrons photoélectriques, qui est déterminé seulement par l'action réciproque entre les électrons, car l'énergie des phonons est très petite en comparaison de celle des électrons et l'action réciproque avec un défaut, peut être considérée comme un choc avec une masse infiniment grande.

En effet, l'étude expérimentale de l'évolution de l'effet photoélectrique en fonction de l'épaisseur d'une couche métallique présente une possibilité pour la détermination du libre parcours des électrons photoélectriques en le comparant à une longueur mesurée, c'est-à-dire cette épaisseur. Il faut remplir deux conditions : 1° Le parcours des photons, c'est-à-dire, la constante d'absorption réciproque, doit être plus grand que le parcours cherché des électrons photoélectriques, parce que, seulement dans ce cas, le parcours cité en dernier

lieu déterminera l'influence de l'épaisseur sur l'effet photoélectrique. 2° L'effet photoélectrique ne doit pas être un effet de surface, mais un effet de volume, le premier étant indépendant de l'épaisseur.

Dans les cas des métaux alcalins, à cause de leur faible absorption en ultraviolet, la première condition est accomplie. En ce qui concerne la seconde condition, l'ensemble de nos résultats a montré que l'effet photoélectrique extérieur est un effet de volume.

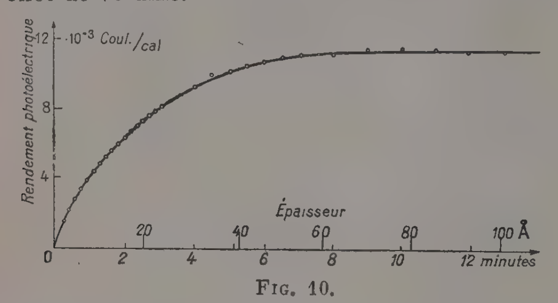



Fig. 10.

On peut déduire ce fait entre autres de la courbe dans la figure 10, qui montre la variation avec l'épaisseur de l'effet photoélectrique due à la radiation $\lambda = 365$ mμ mesurée pendant la condensation des atomes de K sur une surface refroidie en quartz amorphe. Simultanément avec l'effet photoélectrique, nous avons mesuré la réflexion et la transmission, pour en déterminer l'absorption de la radiation incidente par la même couche mince. Il faut qu'un effet photoélectrique de surface soit indépendant de l'épaisseur du métal aussitôt que la surface est complètement formée, c'est-à-dire pour une épaisseur de 2-3 couches monoatomiques à peu près. Par contre, le résultat expérimental montre que l'effet photoélectrique *dépend* de l'épaisseur du métal jusqu'à 10 couches monoatomiques environ ou 60 Å. *C'est donc un effet de volume.* Le résultat expérimental dans la courbe, figure 10, permet de déduire immédiatement une limite supérieure pour le libre parcours moyen des électrons photoélectriques excités par la radiation $\lambda = 365$ mμ. L'effet reste constant au-dessus d'une épaisseur de 60 Å (⁵) et le parcours libre ne peut dépasser cette valeur. Une analyse semi-quantitative montre qu'il est compris entre 30 et 50 Å environ.

Les résultats pour les autres radiations entre 360-250 mμ donnés dans la figure 11 montrent (⁶) que ce parcours libre — dont la limite supérieure est indiquée par le commencement de constance de l'effet — n'est pas constant. Il est une fonction de l'énergie des électrons ; il devient très petit pour les radiations ultra-violettes, au-dessous de 300 mμ, c'est-à-dire de quelques Å.

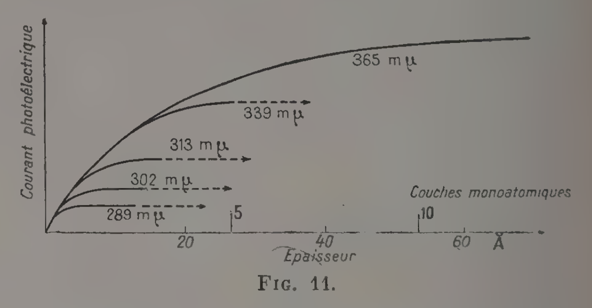



Fig. 11.

Sans entrer dans le détail, nous voudrions dire en conclusion, que les nouvelles idées concernant le mécanisme de l'action mutuelle entre les électrons permettent non seulement de comprendre, mais encore exigent cette dépendance observée et mesurée ici pour la première fois [8].

---

## DISCUSSION

*M. Sondheimer.* — Avez-vous mesuré la variation de résistance dans un champ magnétique pour vos films de métaux alcalins ? Ceci aurait pu donner une estimation du moment des électrons libres (donc, de leur nombre) ainsi que de leur parcours moyen.

*M. Mayer.* — Nous sommes en train de le faire. A présent il s'agit de mesures d'effet Hall. Il nous semble certain que ces mesures donneront des résultats quantitatifs.

*M. Sondheimer.* — Avez-vous utilisé d'autres métaux ?

*M. Mayer.* — Uniquement des métaux alcalins.

*M. Sondheimer.* — Avez-vous utilisé le sodium ?

*M. Mayer.* — Nous avons surtout utilisé jusqu'ici le potassium parce que Lovell signalait de grosses difficultés avec ce corps. Nous n'avons pas retrouvé les difficultés de Lovell qui devait opérer sous des vides peu élevés et sur des supports pas assez bons. Nous étudions maintenant le césium et nous retrouvons les mêmes courbes. Seules les valeurs numériques changent. Nous nous sommes proposé d'étudier aussi le sodium.

*M. Sondheimer.* — Sous ce rapport, il serait particulièrement important d'effectuer des mesures sur le sodium, car dans ce métal la perturbation du phènomène de magnéto-résistance dans le métal massif apparaît moins importante que dans d'autres métaux alcalins.

*M. Mayer.* — Du point de vue expérimental, le

(⁵) Le rendement photoélectrique, rapporté à l'énergie absorbée dans une couche dont l'épaisseur est égale au parcours libre reste constant depuis cette épaisseur jusqu'à des épaisseurs grandes où la couche peut être considérée comme métal massif.

(⁶) Par multiplication par un facteur constant, convenablement choisi, les courbes sont réduites de telle manière que leur pente au début, soit égale.

sodium est un métal très difficile à utiliser. Mais nous nous proposons de l'étudier aussi.

*M. Blanc-Lapierre.* — Je voudrais connaître quelques précisions sur la géométrie du modèle qui a été utilisé pour appliquer à un ensemble de grains les résultats de Holm.

*M. Mayer.* — En première approximation nous considérons la couche constituée d'un nombre $N$, d'îles d'atomes, de même grandeur, circulaires ou carrées, équidistantes. Pour calculer la résistance entre deux îles, due à l'effet tunnel, nous utilisons la formule due à Holm [7]. Puis nous considérons ces résistances montées, simultanément, en parallèle et en série, comme le montre la figure.

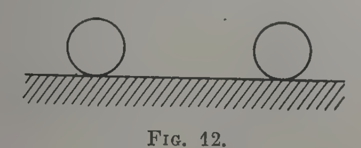


Fig. 12.

*M. Néel.* — N'est-il pas possible de relier théoriquement et expérimentalement la variation de l'effet photoélectrique en fonction de l'épaisseur avec l'absorption ou la transparence optique de la couche ? Lorsque la couche devient opaque, l'effet photoélectrique devrait devenir constant.

*M. Mayer.* — L'effet photoélectrique pour 313 mμ de radiation par exemple reste constant à partir de 3 couches atomiques. A cette épaisseur la couche est presque complètement transparente. Le fait expérimental que le courant photoélectrique reste constant jusqu'à l'épaisseur correspondant au métal massif ne peut être donc expliqué par une variation de l'absorption optique ou de la transparence, mais seulement en raison de la faible valeur du libre parcours moyen.

*M. Nifontoff.* — Avez-vous essayé de mesurer les variations de la résistance des lames à structure granulaire en fonction du champ appliqué ?

*M. Mayer.* — Nous avons étudié jusqu'ici seulement la variation de la résistance en fonction de faibles champs appliqués. En ce cas la loi d'Ohm est valable.

*M. Nifontoff.* — Parce que tout mécanisme de passage des électrons de grain à grain, par effet tunnel par exemple, implique des écarts à la loi d'Ohm pour des champs assez forts.

*M. Vodar.* — Sur quelles raisons vous basez-vous pour ne tenir compte que de l'effet tunnel et non de l'excitation thermique des électrons par-dessus les barrières ?

*M. Mayer.* — Parce que, en considérant les températures basses de nos mesures, et la valeur de travail d'extraction de potassium une excitation thermique nous semble très peu vraisemblable.

*M. Vodar.* — Je signale que dans l'ultra-violet lointain, vers 800 Å, des mesures récentes d'auteurs américains montrent que le rendement photoélectrique est très élevé (il passe d'ailleurs par un maximum en fonction de la longueur d'onde). On considère que cet effet est un effet photoélectrique de volume pur ; il est intéressant de voir, grâce aux résultats de M. Mayer, que l'effet photoélectrique des métaux alcalins est un effet de volume dans le visible et l'ultra-violet proche.

*M. Colombani.* — Lowell a étudié la conductibilité du potassium en fonction de l'épaisseur. Y a-t-il une grosse différence entre vos deux courbes ?

*M. Mayer.* — Lowell dit dans son article qu'il n'a pas eu de difficultés avec le césium et le rubidium, mais de grosses difficultés avec le potassium. Pour cette raison il n'a pas déterminé, avec ces mesures, le libre parcours moyen pour ce métal alcalin, la courbe conductibilité /épaisseur n'étant ni reproductible ni stable. D'autre part il n'avait pas cette dépendance linéaire entre $\sigma/d$ en fonction de log $d$ qui nous a permis de déterminer facilement et exactement le libre parcours moyen. Il a déterminé seulement une valeur semi-quantitative pour le caesium et le rubidium en calculant théoriquement au moyen d'une formule déduite par lui-même pour diverses valeurs du libre parcours moyen, convenablement supposées, la variation de la résistance en fonction de l'épaisseur et en ajustant la courbe expérimentale à une de ces courbes théoriques.

*M. Van Itterbeek.* — Encore une fois je reviens à la question de la température du dépôt. Il faut faire très attention car la surface de support n'est pas à la température du liquide intérieur et cela surtout quand vous allez mesurer les libres parcours moyens à ces températures. Comme je l'ai signalé, il faut mesurer la température même du dépôt, sinon on peut introduire des erreurs importantes.

*M. Mayer.* — Nous avons mesuré les températures de la surface extérieure du support, c'est-à-dire la température de la couche au moyen d'un couple Pt /Ni dont le Pt était une des électrodes vaporisées sur le support.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Thomson (J. J.), *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1901, **11**, 120.
[2] Fuchs (K.), *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 100.)
[3] Chambers (R. G.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **202**, 378 ; *Nature* (London), 1951, **165**, 239.
[4] Sondheimer (E. H.), *Advances in Phys.*, 1952, **1**, 1.
[5] Alpert (O.), *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 860.
[6] Voir e. a. Mayer (H.), *Physik dünner Schichten*, Stuttgart, 1950, s. 47 ff.
[7] Holm (R.), *Electricontacts*, Stockholm, 1946.
[8] Pines (D.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 626 et Wolff (A.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 56.

# PROPOSITION D'EXPLICATION POUR LA GRANDEUR DU TRAVAIL DE SORTIE DANS LES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES

Par E. DARMOIS,
Laboratoire de Physique Enseignement, Faculté des Sciences, Paris.

**Summary.** — In the formula $R = Ae^{w/kT}$, the term $w$ is of the order of 1/100 electron-volt. We suppose that the grains of metal are charged ; a sphere having a radius of 4Å can keep one electron whose work function is very low.

Il suffit de battre un métal isolé avec une peau de chat pour lui donner une charge négative, c'est-à-dire des électrons supplémentaires. Nous supposerons qu'une telle charge peut être prise par une goutte de métal. Une sphère de rayon $a$ pourra prendre une charge $q$ telle que le champ superficiel $q/a^2$ soit plus petit ou égal au champ capable d'extraire à froid les électrons du métal (effet Lilienfeld) ; ce champ est de l'ordre de $3.10^5$ U. E. S. On a donc la condition $q/a^2 \leqslant 3.10^5$. Avec $a = 4$ Å ($4.10^{-8}$ cm), on a $q \leqslant 4{,}8.10^{-10}$. La sphère de rayon 4 Å peut donc prendre un électron en plus.

Quand le métal est neutre, un électron, une fois sorti, demande le travail $e^2/a$ augmenté du travail de la force image. Quand le grain porte un électron en plus, c'est le travail de la force image seul. La différence des deux travaux de sortie est donc $e^2/a$ ; avec $a = 4$ Å, c'est $23.10^{-20}/4.10^{-8}$ ou environ $6.10^{-12}$ erg ou 3,75 eV. Les travaux de sortie des métaux sont précisément de cet ordre ; la différence doit être très faible, d'où les très faibles travaux de sortie pour les électrons des grains.

Dans le travail de Mostovetch, on voit que $\theta$ diminue quand l'épaisseur croît, au moins dans certaines limites. Avec l'explication proposée plus haut, $q$ croît comme $a^2$. Avec $a = 8$ Å, $q$ peut être la charge de 4 électrons, d'où une répulsion qui aide à la sortie des électrons.

Naturellement les agrégats ne sont pas des sphères ; quand l'épaisseur augmente, la forme peut être plus ou moins pointue, d'où assez rapidement une limitation de la charge.

On a supposé qu'un grain de métal pouvait prendre une charge électronique supplémentaire tant que le champ ne dépassait pas celui de Lilienfeld. En réalité les résistances étudiées dans le travail de Mostovetch auquel il est fait allusion plus haut, sont scellées « dans le vide » et le champ de fuite peut être beaucoup plus petit ; c'est le champ disruptif correspondant à la pression résiduelle : $E_d$. La relation $q/a^2 \leqslant E_d$ donnerait le rayon minimum des sphérules dont la charge est 1 électron. L'idée de charges présentes sur certains grains n'est pas incompatible avec celle de Gorter (*Physica*, 1951). Les grosses particules garderaient leurs électrons ; les petites les perdraient et seraient chargées positivement.

# NATURE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DANS LES COUCHES MÉTALLIQUES TRÈS MINCES

Par Mme GENEVIÈVE DARMOIS,
Laboratoire de Physique Enseignement, Faculté de Sciences, Paris.

**Summary.** — We admit that the film of metal is formed from separated grains. Between these grains, we suppose a two dimensional electron gas. The application of the theory of Drude-Lorentz to this gas gives immediately the resistance of the film.

Il semble acquis que le dépôt très mince est formé d'agrégats séparés. Entre ces agrégats, nous supposerons l'existence *d'un gaz électronique à deux dimensions*.

Dans la formule de Fermi-Dirac, le nombre $n_r$ d'électrons dans l'état d'énergie $\varepsilon_r$ est donné par

$$n_r = \frac{\overline{w}_r}{1 + \frac{1}{A} e^{\varepsilon_r/kT}}$$

où $\overline{w}_r$ est le poids statistique de l'état $\varepsilon_r$ et $A$ une constante que Fowler appelle activité absolue des électrons. Dans notre gaz électronique, la densité des électrons est très faible et la statistique classique s'applique ; cela veut dire que $A \ll e^{\varepsilon_0/kT}$. Par des procédés analogues à ceux employés pour les gaz à 3 dimensions, on démontre que, pour notre gaz à deux dimensions, l'activité absolue des électrons dans le gaz est

$$A_e^G = \frac{N}{S} \frac{h^2}{2(2\pi mkT)} \tag{1}$$

$m$ est la masse de l'électron ; $N/S = n_s$ est la densité superficielle des électrons dans le gaz ; le facteur 2 vient des deux directions du spin. Pour les électrons dans le métal, le potentiel chimique est $\mu_e^M = -\chi$, en négligeant les facteurs tels que $\frac{\pi^2}{12} \frac{k^2T^2}{\varepsilon_{max}}$. L'activité absolue dans le métal est $A_e^M = e^{-\chi/kT}$ ; $\chi$ est le travail de sortie. L'équilibre entre gaz et métal exige $A_e^M = A_e^G$, d'où

$$n_s = \frac{2(2\pi mkT)}{h^2} e^{-\chi/kT}. \tag{2}$$

En appliquant au gaz la théorie de Drude-Lorentz, on obtiendra le courant $i$ par cm de largeur, par la formule

$$i = E\lambda n_s e^2/2mv.$$

$\lambda$ désigne ici le chemin moyen entre deux chocs ; $v$ est la vitesse d'agitation. Dans la largeur $l$, en posant $E = V/L$, le courant $I$ est

$$I = il = n_s e^2 \lambda Vl/2mvL. \tag{3}$$

En utilisant (2) et (3), on peut calculer la résistance ; on trouve ainsi

$$R = V/I = \frac{Lh^2v}{2\pi kTe^2\lambda l} e^{\chi/kT}. \tag{4}$$

La résistance est de la forme

$$aT^{-1} e^{\chi/kT}. \tag{5}$$

D'après la thèse de Mostovetch, les résistances de ce type obéissent bien à des formules du type $R = A\,T^{-n}\,e^{\theta/T}$ ; les $n$ sont compris entre 0,5 et 2. Notre théorie donne une formule $aT^{-1}e^{\theta'/T}$ ; on peut convertir les valeurs de Mostovetch pour $A$ et $\theta$ en $a$ et $\theta'$. Dans le tableau II de la thèse, nous avons pris 3 résistances : Ta, $W_{54}$, $W_{62}$. En admettant une température moyenne de 40° K, on trouve

| | Ta | $W_{54}$ | $W_{62}$ |
|---|---|---|---|
| $a$ | 1,37.10⁹ | 1,4.10⁸ | 1.10⁷ |
| $\theta' = \chi/k$ | 590 | 180 | 20 |

Les valeurs de $\theta'$ correspondent à des $\chi$ respectifs de 5/100 ; 1,5/100 et 1,7/1 000 électron-volt.

Pour ces résistances, $L = 2$ cm, $l = 0{,}1$ cm. Avec les valeurs de $e$, $h$, $k$, on trouve en Ohms $R = 4.10^{-6}\ (v/\lambda)\, e^{\chi/kT}$. Pour $W_{54}$, on aurait $4.10^{-6}\ v/\lambda = 1{,}4.10^8$, soit $v/\lambda = 0{,}35.10^{14}$. Pour le cuivre, la vitesse d'agitation $v$ est environ $1{,}25.10^8$ cm/sec et $\lambda$ environ $4{,}2.10^{-6}$ cm, ce qui donne $v/\lambda = 0{,}30.10^{14}$. Cette concordance montre qu'il s'agit évidemment d'électrons métalliques ordinaires, mais dont le mouvement n'a lieu que dans les deux directions $l$ et $L$.

P.-S. — Le tableau II de la thèse de Mostovetch n'a pas été reproduit dans la thèse imprimée ; il est seulement dans le manuscrit. Les valeurs de $n$ pour les 3 résistances Ta, $W_{54}$, et $W_{62}$ sont respectivement 2 ; 1,1 ; 0,5. Les $\theta$ sont 548,2 ; 178,7 ; 38,7 et les $a$ $1{,}48.10^{11}$ ; $1{,}39.10^9$ ; $9{,}80.10^5$. (Cf. formule 5.)

Dans la formule (4), figure en outre de $T$, le quotient $v/\lambda$ ; on admet d'habitude que $v$ ne dépend pas de $T$ ; mais $\lambda$ en dépend pour les métaux massifs. L'intervention de $T$ dans la théorie tient pour le métal massif à l'interaction avec le réseau ; tant que celui-ci n'est pas formé, on peut traiter $\lambda$ comme une grandeur statistique ; c'est pourquoi on a recalculé les $R$ en tenant compte seulement du $T$ de la formule (4).

D'après Mostovetch (manuscrit, p. 26), quand la conductibilité apparaît, la résistance superficielle

$\rho_0 = Rl/L$ est de l'ordre de $10^{13}$ Ohms. Cela veut dire, d'après (4) qu'une certaine valeur de $n_s$ est est alors réalisée ; on calcule que c'est environ 20 000 électrons au $cm^2$. Mostovetch a fait des mesures de la quantité de métal à déposer pour obtenir cette conductibilité dans le cas des métaux Mo, Pt, Au, Ag ; il trouve qu'il faudrait environ 1 couche atomique de Mo, 2 de Pt, 5 de Au, 11 de Ag ; cette progression est en sens inverse de celle des valences qui sont 6, 4, 3 et 1.

N. B. — Mme Geneviève Darmois n'a pu être présente au Colloque. Sa communication a été résumée en séance.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTION ÉLECTRIQUE DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par B. VODAR,

Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue (S.-et-O.), (France).

SUMMARY. — The data described in this paper have been obtained with Mostovetch, Feldman et Romand at the Laboratory of Prof. E. Darmois during the last years. The paper contains the following main experiments : 1) experimental methods for obtaining stable and clean metallic layers on glass, a few atoms thick. 2) Measurement of the D C resistance of these layers down to 4,2° K. The results concern : 1) the variation with the temperature, implying a small activation energy ; 2) effect of adsorbed gases, which decrease the resistance. 3) effect of applied potential expressed by a linear relation between log $R(F)$ et $F^{1/2}$, $F$ being the average field ; 4) effect of a dielectric layer on the field effect ; 5) field effect for low fields and for strong fields (saturation).

The origin of the observed phenomena are briefly discussed. The activation energy may be due to the potential wall between particles or atomes; the field effect is then a modified form of the Shottky effect ; the adsorbed gases may reduce the height of the wall.

The small value of the activation energy is possibly due to the fact that the electron never escape far enough from the particles.

Another origin for the activation energy is connected with the surface states and the possible gap between Brillouin zones in a 2 dimensional array.

Les dépôts métalliques très minces se comportent comme des semi-conducteurs. Ce fait a été pressenti, il y a longtemps, quand on a constaté que le coefficient $\Delta R / R \Delta T$ diminuait et devenait négatif avec la décroissance de l'épaisseur et de Boer et Kraak [1] ont même mis en évidence une variation exponentielle de la résistance $R$ en fonction de $1/T$ dans le cas de quelques dépôts minces. Pour la bibliographie du sujet nous renvoyons à nos travaux antérieurs et aux revues générales sur les couches minces [2 *bis*], [3 *bis*], [4 *bis*]. Citons seulement les travaux de Suhrmann, Van Itterbeek, Gorter, Blanc-Lapierre et Perrot. Mais une étude plus systématique manquait. Nous résumons les recherches expérimentales faites il y a quelques années par Mostovetch [2], [3], Feldman [4], [5], [6], Romand [7] et moi-même au Laboratoire de M. le Pr E. Darmois à la Sorbonne et continuées à Bellevue.

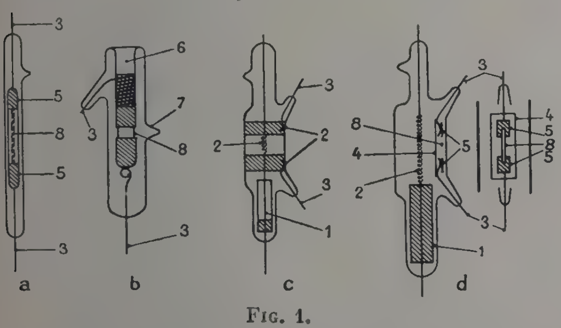



FIG. 1.

Plusieurs types de résistances pelliculaires ont été réalisés : soit en vide dynamique, soit en vide statique ; seuls des métaux nobles ont été faits en cloche et exposés à l'air. La figure 1 donne l'aspect des résistances réalisées : *a* est une résistance faite sous cloche (1 mm de large, 10 mm de long) et enfermée sous vide, *b*, *c*, *d*, sont des dépôts faits en vide statique et non exposés à l'air. D'autres couches étaient maintenues dans un très bon vide à l'aide de getters. Le vide était le meilleur possible atteignant $10^{-6}$ Torr sous cloche et au moins $10^{-8}$ Torr dans le bâti en verre qui était pratiquement un bâti à « ultra-haut vide » mais sans isolement des pompes à diffusion pendant le pompage ionique (on sait maintenant qu'on obtient ainsi un vide très élevé mais pendant un temps limité seulement).

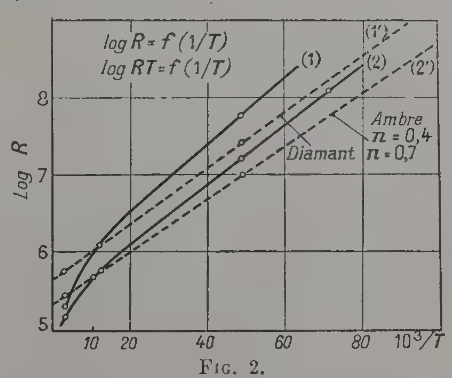



FIG. 2.

Nous passerons maintenant en revue les principaux résultats obtenus en insistant sur les variations réversibles de la résistance, ce qui exclut tous les phénomènes de changements de structure beaucoup étudiés par d'autres auteurs.

La variation en fonction de la température est

bien du type $R = AT^{-n} e^{+\frac{\theta}{T}}$ pour toutes les couches étudiées à condition qu'elles soient très minces ; on a vérifié qu'un changement de la nature du support ne modifie pas essentiellement cette relation même si le support n'est plus de nature ionique (diamant, ambre) (*fig.* 2) ; en effet la plupart des résultats obtenus se rapportent à des dépôts sur verre ou quartz ou les ions d'oxygène et les ions alcalins pouvaient être soupçonnés de conférer à la couche ses propriétés semi-conductrices.

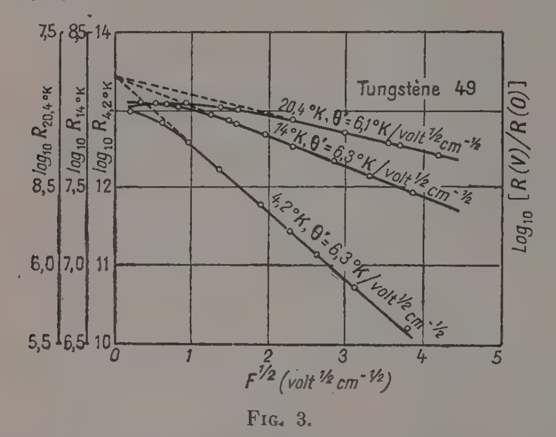



Fig. 3.

Les variations de la résistance avec la tension dépendent beaucoup de la nature de la couche. Mais l'effet de tension devient toujours important aux basses températures. Diverses vérifications ont montré qu'il n'est pas dû à l'échauffement de

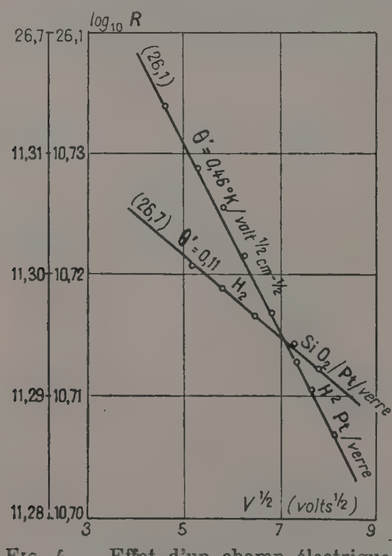



Fig. 4. — Effet d'un champ électrique (Pt recouvert de $SiO_2$).

la couche. Dans le domaine des champs peu élevés on a trouvé que log $R$ est une fonction linéaire de $F^{1/2}$, $F$ étant le champ (*fig.* 3), c'est-à-dire que $R$ variant comme : $\exp(\theta F^{1/2}/T)$, cette expression est celle qu'on obtient en supposant un abaissement des barrières de potentiel intergranulaires par effet de champ (effet Schottky de l'émission thermoionique) abaissement égal à $e^{3/2}F^{1/2}$ lorsqu'on néglige l'action des particules voisines sur la forme du potentiel dû à la forme-image. Dans cette expression on suppose la propagation dans le vide avec une constante diélectrique $D = 1$, sinon l'abaissement serait $\frac{e^{3/2}F^{1/2}}{D^{1/2}}$ c'est-à-dire moindre.

Qualitativement, c'est ce qu'a observé Feldmann sur les dépôts recouverts de SiO ou $CaF^2$ (*fig.* 4) correspondant à la température de $H^2$ liquide. La valeur théorique de θ' doit être 4,4 °K/$V^{1/2}$ $cm^{-1/2}$. Les valeurs expérimentales sont souvent supérieures, le champ est calculé en divisant le potentiel par la longueur de la résistance ; c'est un champ moyen idéal, le champ moyen réel entre les grains est supérieur ; si l'on admet que la résistance est concentrée dans les barrières

$$F_m = \frac{V}{l} \frac{1 + b/a}{1 + \rho' b/\rho a}$$

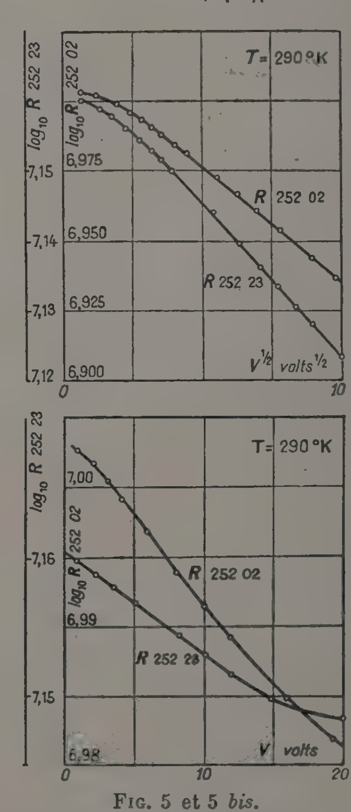



Fig. 5 et 5 *bis*.

ρ et $a$ étant la résistivité et la largeur d'une barrière ρ' et $b$ les mêmes quantités pour un agrégat. On

observe également des valeurs plus faibles de la pente $\log R = \varphi(F^{1/2})$ ce qui peut être dû à l'intervention de la constante diélectrique $D$ locale intergranulaire due par exemple au gaz adsorbé. Dans l'interprétation basée sur l'effet Schottky l'abaissement de la barrière (variation de l'énergie d'activation) est déjà importante pour de faibles champs ; il faut admettre que la chute du potentiel est concentrée sur un nombre pas trop élevé de dislocations plus importantes. Mais comme les valeurs de θ″ sont de l'ordre de grandeur correct (pour une barrière dans le vide) il faudrait alors supposer que des constantes diélectriques locales très élevées (par ex. dues aux gaz adsorbés) diminuent beaucoup la valeur de θ′.

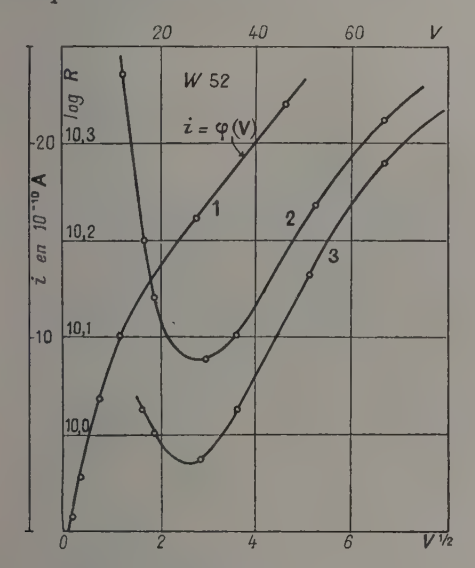



Fig. 6. — Effet de la saturation.
(1) Variation du courant en fonction de la d. d. p. appliquée.
(2) et (3) Apparition d'un minimum sur les courbes. $\log R = \varphi(V^{1/2})$.

Aux champs plus élevés et aux basses températures on a observé un « effet de saturation » — la résistance s'abaisse moins vite que ne le voudrait la relation en $F^{1/2}$ (ce qui ne peut être dû à l'échauffement qui donnerait un effet de sens contraire) et Mostovetch a même pu observer un minimum de $R$ en fonction de $E$ (*fig.* 6). Cet effet a été attribué à la saturation de l'émission électronique des grains à travers les barrières mais il mérite une étude plus détaillée. L'effet des champs élevés mais à température ordinaire a été étudié très en détail par les physiciens d'Alger. C'est un effet qui doit être du même ordre que celui des champs moyens aux basses températures à cause du facteur $E^{1/2}/T$, si l'explication par l'effet Schottky est correcte.

Aux faibles champs la variation de $R$ avec le champs devient moins rapide et ne suit plus la relation en $F^{1/2}$. On a supposé que cela serait dû au fait que pour ces champs on ne peut négliger l'action des agrégats voisins. En négligeant cette

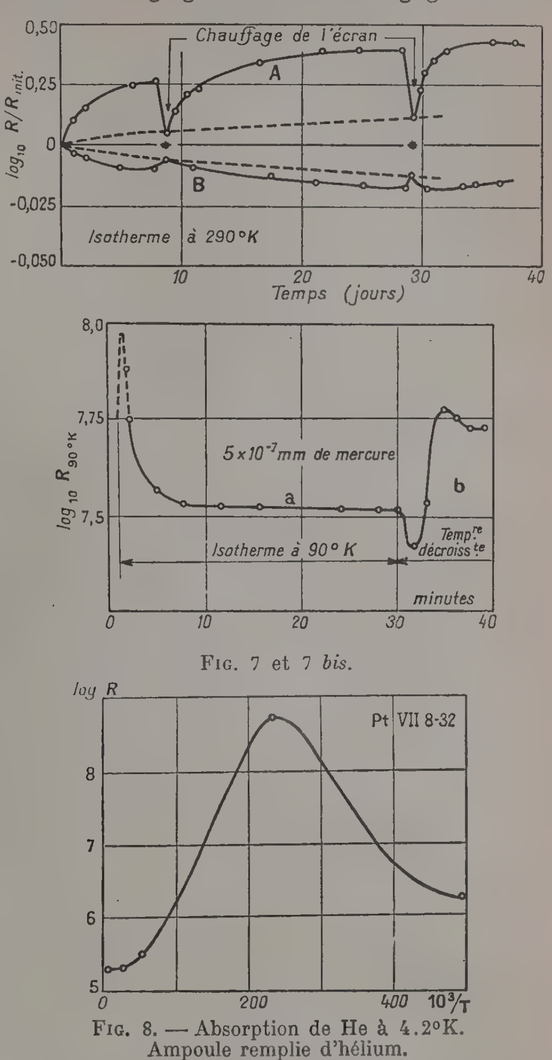



Fig. 7 et 7 *bis*.

Fig. 8. — Absorption de He à 4.2°K. Ampoule remplie d'hélium.

action on considère un point sur la branche montante dans le puits de potentiel [1] déterminé par la force image (*fig.* 9) et on obtient l'effet Schottky ; aux champs faibles, l'abaissement est limité au voisinage du maximum (points $M_0$ et $M_E$) et équivaut donc approximativement à $\frac{1}{2}aeF$, $a$ étant la largeur de la barrière ; ce fait a déjà été utilisé par Holm dans sa théorie des contacts. Malheureusement, il est difficile de mesurer avec précision de très faibles variations de $R$ sous des potentiels faibles pour des valeurs ohmiques élevées. Nous essayons de faire de telles mesures avec le nouveau « comparateur électronique de tensions continues »

mis au point par J. Romand et R. Aumont [8]. Cet appareil permet de comparer deux sources de tensions indépendamment de leur impédance

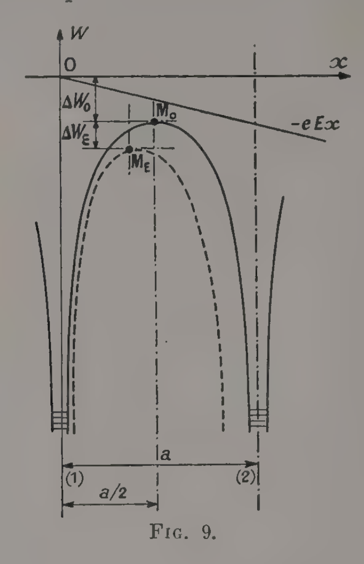



FIG. 9.

interne. Utilisé comme appareil de zéro dans un pont ce détecteur atteint la sensibilité de $\Delta R/R = 5.10^{-12}$ $R/V$ soit pour V = 1 volt et $R = 10^6$ ohms, $\Delta R/R = 5.10^{-6}$. Les quelques résultats obtenus donnent dans certains cas — mais pas dans tous — une variation de log $R$ approximativement linéaire en $E$ (*fig.* 5 et 5 *bis*) mais avec une pente beaucoup trop forte pour des valeurs raisonnables de la distance intergranulaire a. Mais ces mesures n'ont été faites jusqu'ici qu'à la température ambiante et sur quelques échantillons seulement. Il est prématuré d'en tirer des conclusions. Pour fixer un ordre de grandeur, voici quelques chiffres : on trouve par ex. expérimentalement $\theta'' = 5.10^{-1}$ au lieu de la valeur théorique

$\theta'' = \dfrac{\frac{1}{2}\, aeE}{T} = 5{,}8.10^{-4}$ pour une valeur de a raisonnable ($a = 10$ Å) du point de vue de la hauteur des barrières (énergie d'activation). Il faut à nouveau admettre une concentration du champ c'est-à-dire une répartition du potentiel sur un nombre pas trop élevé de barrières.

Rappelons qu'une interprétation de l'effet de potentiel en $E^{1/2}$ a été également donnée par Gorter [9]. Cette interprétation est un peu différente de celle basée directement sur l'effet Schottky mais elle conduit au même résultat aux champs moyens (effets $E^{1/2}$).

Un autre effet a été mis en évidence dans les couches très minces : un accroissement de la conductibilité causée par l'adsorption des gaz. Cet effet n'est vraiment apparent qu'aux basses températures peut-être parce que la quantité de gaz adsorbés est alors plus forte et surtout parce que la résistivité de la couche est plus sensible aux basses températures aux faibles perturbations, en particulier à l'abaissement des barrières. L'effet de l'adsorption est réversible quand la pression du gaz reste faible (au-dessous de $10^{-4}$ Torr), mais des effets irréversibles sont observables, surtout aux pressions plus élevées. Mais ces effets ne sont pas évoqués ici. La figure 7 montre une résistance (courbe A) à couche très mince et une résistance plus épaisse (courbe B) scellées dans une même ampoule et soumises à de légères élévations de pression provoquées par le dégazage d'un cache en nickel ; la première diminue (A), l'autre (B) augmente légèrement par élévation de la pression ; le réchauffement d'une résistance portée à 90° K provoque d'abord une légère diminution (*fig.* 7 *bis*) de sa valeur puis un accroissement dû à la désorption, puis la chute régulière due au réchauffement lent. La figure 8 se rapporte à une couche mince de platine placée dans une ampoule contenant de l'hélium aux basses températures, la résistance décroît énormément par l'effet de l'adsorption au lieu de décroître exponentiellement avec $1/T$.

L'étude quantitative de l'effet d'adsorption (relation entre la conduction et la masse adsorbée de gaz) sur les couches très minces reste à faire. Pour les couches plus épaisses quelques résultats (donnant l'effet de sens inverse) ont été obtenus par Mittchel et ses collaborateurs à Bristol.

Jusqu'ici nous avons surtout présenté une interprétation basée sur la notion de couches granulaires avec des barrières de potentiel entre les grains et une excitation thermique des électrons au-dessus des barrières. Cette interprétation a l'avantage de donner quand même un accord semi-quantitatif avec l'expérience. La variation en $E^{1/2}$ pour l'effet de potentiel qu'elle prédit a été confirmée par d'autres auteurs, en particulier par Van Itterbeck aux très basses températures [10]. Ce type d'interprétation a d'ailleurs été beaucoup développé par Blanc-Lapierre, Perrot et leurs collaborateurs (en particulier par Nifontoff). Cependant ce mécanisme se heurte à quelques difficultés. Aussi paraît-il utile de donner maintenant une discussion purement spéculative des divers mécanismes qui sont susceptibles d'intervenir dans la conduction des couches métalliques minces.

Disons tout d'abord que les mécanismes basés sur une limitation du libre parcours (Thomson, Lovell, Fuchs, Sondheimer) s'ils expliquent un faible coefficient de température ne semblent pas pouvoir interpréter l'apparition d'une énergie d'activation, même en tenant compte de la diffraction des électrons par les irrégularités de la surface selon Müser [11].

*a*) Dans un réseau à une dimension, on sait que les bandes énergétiques des électrons sont séparées par des intervalles ; bien que l'étude détaillée des zones de Brillouin soit plus complexe dans un réseau à deux dimensions (Kittel [12] et Brillouin [13]) il est probable que le passage d'une zone à l'autre est associé, au moins dans certaines conditions géométriques, avec une énergie d'activation. Si cette raison, évoquée il y a déjà plusieurs années [2], est confirmée par une analyse détaillée, elle constituerait l'argument le plus général pour les propriétés semi-conductrices des couches très minces — même monocristallines ; elle devrait être rapprochée de l'hypothèse de l'action des états de surfaces, invoquée, par exemple, par Harris et Shaffer [14].

*b*) Un autre argument analogue de caractère encore plus général est celui déjà avancé par de Boer et Kraak [1] et basé sur l'analyse de Slater [15] : une distance anormalement faible des atomes dans un métal donnerait une structure des niveaux électroniques intermédiaire entre celle de l'atome isolé et celle des bandes classiques du métal massif stable, avec la possibilité d'un intervalle interdit entre les bandes qui ne se recouvrent pas ; cette conception diffère de la précédente par le fait que l'énergie d'activation n'y est pas caractéristique de la faible épaisseur de la couche, mais de sa faible densité (il serait probablement valable pour une vapeur métallique de forte densité) ; le fait que des couches épaisses mais très peu denses (obtenues par exemple dans des vides insuffisants) ont des énergies d'activation importantes est en faveur de la dernière façon de poser le problème. En fait, même si les bandes se recouvrent, si les barrières de potentiel sont plus hautes que la limite de Fermi, il y aura quand même une énergie d'activation.

Les deux interprétations *a*) et *b*) qui précèdent, basées sur le non-recouvrement des bandes, sont fortement appuyées par le fait que pour les métaux alcalins — dont la bande est incomplètement occupée — on n'a jamais observé de propriétés semi-conductrices même pour des couches extrêmement minces [16].

*c*) On sait par les études de diffraction électronique et aux rayons X que, pratiquement les couches très minces sont généralement granulaires quoique pour les métaux réfractaires, ou les autres métaux évaporés sur un support à très basse température (par exemple, travaux de Hilsch) les grains sont si petits qu'ils n'ont pas pu être mis en évidence. C'est en admettant implicitement ce modèle qu'ont été développées les interprétations du début de cette communication. L'énergie d'activation a pour origine la barrière intergranulaire qui est franchie par excitation thermique des électrons. Pour les barrières très étroites en principe, l'effet tunnel devrait aussi intervenir ; Mostovetch et Feldman ont discuté qualitativement son rôle et les physiciens d'Alger en ont tenu compte avec plus de détails. Pour les couches très minces dont la résistance varie rapidement avec la température cet effet ne doit pas jouer un rôle important car il n'est pas susceptible d'expliquer un effet de température important ; en effet, un effet de température, ne serait dû dans ce mécanisme qu'à la variation de la largeur des barrières par dilatation différentielle entre la couche et le support mais les propriétés semi-conductrices ne dépendent pas en fait beaucoup de la dilatation du métal ni de celle du support (quartz-verre). D'ailleurs un calcul approché de Feldman montre que, même pour des barrières de 5 Å seulement, la résistance superficielle due à l'effet tunnel est assez élevée de l'ordre de $10^{10}$ ohms. Cet effet intervient peut-être dans les couches plus épaisses où les barrières sont peut-être très étroites et cela expliquerait que leur résistance soit presque insensible à la température. Dans la mesure où il existe, il pourrait être isolé et mis directement en évidence aux températures les plus basses.

Un point dans l'interprétation basée sur les barrières de potentiel mérite une considération spéciale : c'est la valeur même de la hauteur de la barrière qui, pour expliquer les résultats expérimentaux, doit être très faible (0,1 à 0,001 eV). En effet, le travail de sortie $W$ pour le platine par exemple est de 6,3 eV ; mais dans notre cas il ne s'agit pas de l'extraction d'un électron mais de son transfert d'un agrégat à l'agrégat voisin [4] et, dans ce cas, plusieurs raisons provoquent l'abaissement de $W$ : *a*) la combinaison des actions opposées des forces images (*fig.* 9) donne un abaissement $\Delta W_0$ de l'ordre de $\frac{e^2}{a}$, soit 1,5 eV pour $a = 10$ Å ; *b*) l'absorption des gaz peut abaisser $W$, ce qui est peut-être une des raisons de l'abaissement de la résistance lors de l'adsorption intense à basse température ; *c*) l'action des forces de volume sensible à très courte distance seulement agit dans le même sens ; l'électron ne quitte jamais vraiment le métal et reste constamment soumis aux actions des grains voisins.

Selon l'hypothèse ci-dessus, la conductibilité des couches granulaires fait intervenir précisément cette zone de transition voisine de la surface d'un métal et dont on ne tient généralement pas compte, même dans la théorie des phénomènes de contact, parce que l'électron quitte généralement une région profonde du métal pour aboutir à un point suffisamment éloigné de la surface. La même remarque est valable dans le cas d'une barrière remplie de diélectrique (*fig.* 10) ; les points correspondants au phénomène étudié sont A et B voisins de la surface du grain ; dans la théorie des phénomènes de contact les points intéressés sont $A_0$ et $B_0$.

Pour terminer, nous voulons évoquer encore quelques possibilités d'interprétations diverses et essayer de faire le rapprochement entre les propriétés des couches minces et celles des métaux massifs.

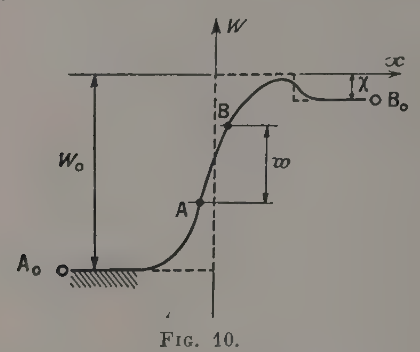



Fig. 10.

1) Effet d'adsorption : L'abaissement des barrières par adsorption intervient certainement mais il serait peut-être utile de considérer aussi la possibilité de l'ionisation des molécules adsorbées, sur les dislocations de la couche, ce qui augmenterait le nombre de porteurs de charge ; ce point de vue est suggéré en particulier par les considérations présentées par Smith [17] à propos du mécanisme de la catalyse par les poudres dont les dislocations joueraient un rôle déterminant.

2) Les couches très minces et la surface des métaux massifs : Par des mesures de résistivité en très haute fréquence Pippard et Chalmers [voir 7] ont étudié l'influence de la limitation du libre parcours dans la couche de pénétration du champ. Chalmers a montré qu'il faut polir électrolytiquement la surface pour obtenir des résultats en accord avec les théories du libre parcours ; les surfaces non polies électrolytiquement donnent des résistivités trop fortes ; il serait intéressant d'étudier plus en détail la relation entre cet effet, dû à une couche superficielle désorganisée, et ceux qu'on trouve dans les dépôts minces où les dislocations sont très fortes.

3) Comme dans les semi-conducteurs complexes où l'on observe une bande d'adsorption infrarouge correspondant à l'énergie d'activation nécessaire au passage entre les grains, on devrait observer une telle bande dans les couches métalliques minces granulaires douées d'une énergie d'activation ; à ce propos, il semble intéressant de rappeler qu'on trouve en effet pour les films d'argent une bande d'absorption anomale avec un maximum vers 100 μ [voir par ex. 18] soit environ 0,01 eV, ce qui est un ordre de grandeur en accord avec les valeurs trouvées habituellement à partir de la conductivité des couches minces.

---

## DISCUSSION

*M. Van Itterbeek.* — On comprend difficilement que l'absorption de Van der Waals de l'hélium, aux basses températures de l'hélium liquide, puisse produire une variation du potentiel de sortie.

*M. Vodar.* — L'interprétation par abaissement des barrières dans le cas de l'adsorption des gaz neutres est certainement délicate ; il ne faut pas perdre de vue cependant que les énergies d'activation *effectives* (quelle que soit leur origine) sont faibles et qu'une faible action extérieure doit être capable de les perturber. L'action des gaz adsorbés modifie d'ailleurs le travail de sortie des métaux purs massifs.

*M. Perrot.* — Je rappelle que nous avons fait des expériences relatives aussi bien aux propriétés optiques qu'électriques de couches d'argent et nous avons observé des phénomènes de réversibilité pour des variations importantes de la pression.

*M. Mayer.* — En réponse à la remarque de M. Vodar qu'il n'y a pas eu jusqu'ici d'études quantitatives sur l'influence de l'absorption et l'adsorption de gaz sur les couches métalliques minces, je voudrais signaler le travail récent de Shurmann et de ses collaborateurs (*Z. Phys. Chem.*, 1954, **1**, 69 ; *J. Colloid. Sc. Suppl.*, 1954, **1**, 50), qui ont étudié de façon quantitative l'influence de petites quantités connues de gaz soigneusement purifié sur des couches minces de nickel évaporé sous vide élevé.

*M. Néel.* — Je crois qu'on ne peut pas condidérer indépendamment le travail de sortie et l'effet de la force image. Je crois que quand la distance devient de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, l'effet tunnel devient très important ce qui donne lieu à de grosses difficultés de calcul.

*M. Szasz.* — Quel est l'ordre de grandeur de variation de la résistance par adsorption de Van der Waals d'hélium gazeux à la température de l'hélium liquide ?

*M. Vodar.* — 1/20.

*M. Nifontoff.* — Pour justifier l'apparition possible des bandes selon la théorie de Slater, il faut admettre que la distance interatomique est plus importante que pour un métal massif. Ceci a-t-il été confirmé par exemple par diffraction électronique (en particulier dans le cas de supports amorphes, pour éliminer évidemment tout phénomène d'épitaxie) ?

*M. Vodar.* — Je ne sais pas s'il y a une preuve expérimentale directe par diffraction électronique de l'existence des distances interatomiques anormalement grandes dans les couches minces. Mais les densités faibles dans certaines couches (par

exemple les couches noires qu'on obtient parfois en pulvérisation cathodique) sont un fait expérimental certain ; les notions, telles que celles de Slater ne s'appliqueraient-elles pas à l'espacement de ces grains au lieu de celui des atomes isolés ? En outre, il me semble que dans un solide ayant une très grande densité de dislocations, comme c'est certainement le cas de la plupart des couches étudiées, un certain nombre d'atomes doivent se trouver séparés de leurs voisins par des distances supérieures aux distances interatomiques du réseau normal.

*M. Colombani.* — Cette distance de 100 Å dont vous parlez pour la saturation ne vous paraît-elle pas un peu excessive ?

*M. Vodar.* — La valeur de 100 Å pour la saturation complète de la force image n'est donnée qu'à titre indicatif, pour montrer qu'elle est petite par rapport aux dimensions macroscopiques et à l'action des champs de surface et qu'elle est grande par rapport aux distances interatomiques du métal.

BIBLIOGRAPHIE


[1] De Boer (H. J.) et Kraak (H. H.), *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1936, **55**, 941 et 1937, **56**, 739.

[2] Mostovetch (N.) et Vodar (B.), dans « *Semi-conducting materials* », Reading Conference, Ed. H. K. Hennisch Butterworth Sc. Publ. 1951.

[2 *bis*] Blanc-Lapierre (A.) et Perrot (M.), *Conductibilité électrique des lames métalliques minces.* Mém. Sc. Phys., Éd. Gauthier-Villars, Paris, 1954.

[3] Mostovetch (N.), *Ann. Physique*, Paris, 1953, **8**, 61.

[3 *bis*] Mayer (H.), Aktuelle Forsch. Probl. Phys. dünner Schichten. Ed. Oldenbourg, Münich, 1950.

[4] Feldman (C.), Thèse, Paris, 1952, *Ann. Physique*, Paris (sous presse).

[4 *bis*] Konozenko (I. D.), La physique des couches minces métalliques et semi-conductrices (en russe). *Ysp. Fys. Nauk.*, 1954, **52**, n° 4, 561-603.

[5] Feldman (C.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 414.

[6] Feldman (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 706.

[7] Romand (J.), Aumont (R.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 33.

[8] Aumont (R.) et Romand (J.), *Rev. Gén. Électr.*, 1953, **62**, 210.

[9] Gorter (G. J.), *Physica*, 1951, **18**, 777.

[10] Van Itterbeek (A.) et collab., *Physica*, 1951, **18**, 138.

[11] Muser (H. A.) et Wills (H. H.), *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 1237.

[12] Kittel (C.), Introduction to Solid State Physics, Ed. J. Wiley, New York, 1953, p. 260.

[13] Brillouin (L.), Wave Propagation in Periodic Structures. Ed. Mc Graw Hill, New York, 1946.

[14] Harris (L.) et Shaffer (L.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 943.

[15] Slater (S. J. C.), *Rev. Mod. Phys.*, 1934, **6**, 209 et *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 794.

[16] Appleyard (E. T. S.), Lovell (A. C. B.) et Wills (H. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **158**, 718.

[17] Smith (P.), *J. Appl. Phys.*, 1951, **23**, 1291.

[18] Sondheimer (E. H.), *Adv. in Phys.*, 1952, **1**, 39.

# EFFETS DE LA ZONE STRATIFIÉE DE BRILLOUIN SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES FILMS MINCES [1]

Par E. C. CRITTENDEN Jr et R. W. HOFFMAN.

**Summary.** — The electrical resistivity, ρ, and temperature coefficient of resistivity α, have been measured on films of nickel down to 22 Å thick. At small thicknesses the curves behave as if the mean free path of the material of the film is increased. It seems likely that this is the result of restrictions imposed by boundary conditions on the component of momentum of the electrons perpendicular to the plane of the films. The Brillouin zones and the Fermi surface will be crossed by planes on which the allowed electron states lie. This alters the small angle scattering by phonons to favor scattering involving no change in the component of momentum perpendicular to the film. This increases the effective mean free path, as regards collisions with the surface. The shapes of the curves are well fitted by employing an effective mean free path proportional to the reciprocal of the thickness, at small thickness.

La résistivité de couches fines est connue depuis longtemps comme étant plus grande que la résistivité d'une masse de métal similaire. Ceci a été interprété [1] comme étant le résultat de la diffusion des électrons aux surfaces. Les mesures qui seront rapportées ici indiquent qu'un effet additionnel apparaît quand les couches deviennent excessivement fines. Le matériau du film commence à agir comme s'il avait un libre parcours moyen accru. La diffusion à la surface est toujours présente, si bien que la résistivité entière augmente encore rapidement à mesure que l'épaisseur diminue. Cependant le thermocoefficient de résistance est modifié très sensiblement.

Les expériences dont le compte rendu sera donné ici, ont été conduites entièrement sur du nickel. Comme nous l'avons signalé dans une étude accompagnant celle-ci, le nickel se prête spécialement bien à la production de films unis et fins. Les mêmes spécimens ont aussi été employés pour une étude du comportement ferromagnétique.

Nous avons préparé des spécimens d'épaisseurs variées allant de 22 Å (unités d'Angström) à 1 900 Å en employant les techniques décrites dans une étude jointe à celle-ci. Tous étaient recouverts par 200 Å de SiO et recuits à 275° C dans le vide pendant quatre heures. La résistance a alors été mesurée à — 10° C, 20° C et 50° C dans le vide. La valeur du thermocoefficient de résistance α a été déterminée à partir des valeurs à — 10° C et 50° C, avec $\alpha = \dfrac{1}{R}\dfrac{\Delta R}{\Delta T}$. La résistivité ρ, a été calculée à 20° C en employant la valeur d'épaisseur donnée par « le pilote de taux » comme calibrée chimiquement. Les valeurs de α sont plus sûres que celles obtenues pour ρ car la mesure de α est indépendante de la géométrie du spécimen.

Nous avons cherché à savoir si on s'écartait de la loi d'Ohm, mais aucun effet n'a été noté pour aucun des spécimens recuits.

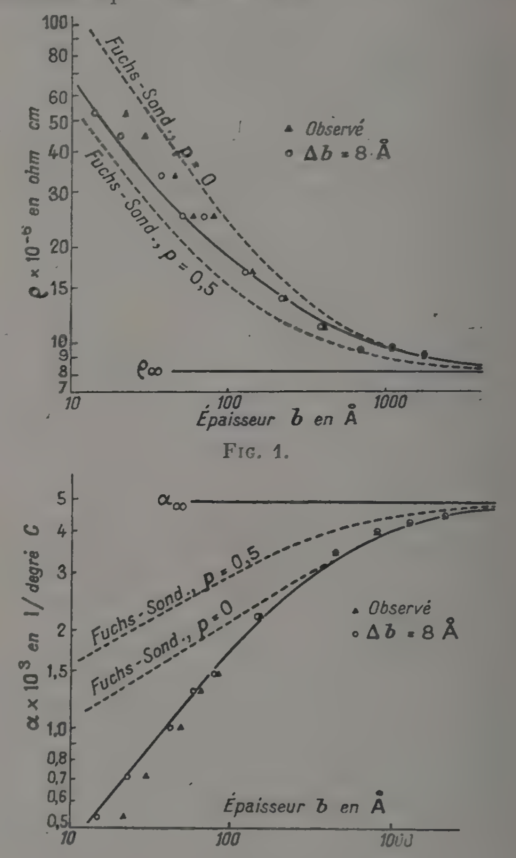



FIG. 1.

FIG. 2.

Les valeurs de ρ et de α sont portées dans la figure 1 et dans la figure 2 en fonction de l'épaisseur du film sur une échelle logarithmique. Les courbes en pointillé sont celles basées sur la théorie de

[1] Travail patronné par l'U.S. Office of Naval Research.

Fuchs et Sondheimer [1] pour un libre parcours moyen constant du matériau du film. La quantité $p$, employée par Fuchs et Sondheimer, représente la fraction des électrons réfléchis «parfaitement» par les surfaces. Le choix d'une valeur de $p$ légèrement plus grande que zéro déplacerait la courbe théorique pour $\rho$ de façon à la rapprocher des points expérimentaux, comme indiqué par la direction du déplacement de la courbe pour $p = 0.5$. Cependant, dans le cas de $\alpha$, ceci déplace la courbe de Fuchs et Sondheimer dans une direction l'éloignant des points expérimentaux. De plus, cela ne fournit pas la forme de courbe appropriée. Ce désaccord a forcé à examiner de nouveau le comportement des électrons dans les films très minces.

$\rho$ et $\alpha$ ont été mesurés par Reynolds et Stillwell [2] pour le Cu et l'Ag. Leurs données ne montrent pas le comportement de $\alpha$ observé ici pour le Ni. Du reste, la plus petite épaisseur qu'ils ont utilisée est encore vraiment forte (100 Å) et il semble probable que l'effet se montrerait dans le Cu et l'Ag si des films fins et unis pouvaient être préparés. Malheureusement ces métaux sont difficiles à préparer en films fins et unis.

Pour un film uni, la condition « aux limites » de densité zéro électron hors du film impose une fonction de densité de probabilité $\psi$ qui est périodique en fonction de $Z$, coordonnée normale à la surface du métal. Ceci demande que la composante du moment de la quantité de mouvement normale à la surface soit l'une d'une série de valeurs discrètes. Ce qui signifie que les zones de Brillouin pour le métal sont traversées par une série de plans également espacés représentant les états permis d'électrons dans le métal. L'écartement de ces plans est inversement proportionnel à l'épaisseur du film. Il est intéressant de noter que le plan traversant le centre des zones manque. Pour un métal simple avec sa première zone de Brillouin occupée en partie seulement, et pour lequel la surface de Fermi est approximativement une sphère, les électrons qui peuvent être diffusés sont ceux qui correspondent à l'intersection de ces plans avec la sphère. La sphère de Fermi est ainsi une sphère. striée. La densité totale des états finals pour la diffusion ne subit pas de modification mais les états sont groupés dans les stries à la surface de la sphère, Une surface de Fermi compliquée telle que la $s$ et la $d$ pour le nickel, sera aussi traversée par un ensemble similaire de plans permis.

Les effets de striation de la surface de Fermi dépendent fortement du type de diffusion. La diffusion causée par impuretés ou imperfections statique, étant essentiellement isotropique, sera très peu affectée, puisque la densité totale des états finals disponibles pour la diffusion n'est pas altérée par la striation de la surface de Fermi. Les électrons entrant en collision avec les surfaces du film subissent probablement une diffusion étroitement apparentée à la diffusion par impureté ou par imperfection statique mais avec un renversement de la composante de vitesse $Z$. Cette diffusion sera probablement essentiellement isotrope et peu affectée par la striation de la surface de Fermi. Toutefois, la diffusion dans le film par oscillation thermique des ions est grandement une diffusion aux faibles angles. Pour une diffusion de cette sorte, l'existence de la striation de la surface de Fermi devrait favoriser la diffusion avec l'état premier et final dans la même strie. La mesure dans laquelle elle est favorisée devrait dépendre de la proximité des stries avoisinantes, et ainsi de l'épaisseur du film. Un cas de diffusion avec premier et dernier états dans la même strie ne change pas la composante $Z$ de la vitesse électronique. Pour un tel cas, la longueur du parcours traversé avant collision avec une surface n'est pas changée. En fait un libre parcours moyen virtuel existe, en ce qui concerne les collisions avec les surfaces, qui excède le vrai libre parcours moyen pour le matériau du film. En une approximation grossière, ce libre parcours moyen virtuel a été pris comme étant inversement porportionnel à l'épaisseur. Il est admis que cette approximation est grossière mais elle permet d'obtenir une bonne conformité avec les données. Nous espérons que ces résultats stimuleront un intérêt pour le problème théorique de la diffusion électronique dans les films fins. Une analyse soigneuse du problème s'impose, y inclus le détail de la structure de la surface de Fermi pour un métal réel, la dépendance angulaire de la diffusion et un certain nombre de points mineurs tels que les effets de l'absence de la strie centrale.

La théorie de Fuchs et Sondheimer a traité des effets de la diffusion aux surfaces du film en fonction d'un libre parcours moyen constant pour le matériau. Puisqu'on ne s'attend pas à ce que la diffusion aux surfaces soit sérieusement modifiée par la striation de la surface de Fermi, leur théorie, qui suppose une diffusion à symétrie sphérique, peut être utilisée. Elle est facilement transformée pour s'appliquer au cas d'un libre parcours moyen variable. Soit $l_0$ le libre parcours moyen virtuel, $l_0 = \varepsilon / b$, où $\varepsilon$ est une constante arbitraire et l'épaisseur du film est représenté par $b$. Ceci conduit aux familles de courbes montrées dans la figure 3 et la figure 4. L'abscisse $x_\infty$ est donnée par $x_\infty = b / l_\infty$ où $l_\infty$ est le libre parcours moyen pour une quantité de métal. La quantité $\gamma$ est une constante arbitraire donnée par $\gamma = l_\infty^2 \varepsilon$. C'est un paramètre variable, dont la valeur peut être déterminée expérimentalement en ajustant les courbes sur les données. Les régions en tirets des courbes résultent de l'application de $l_0 = \varepsilon / b$ sur une large étendue. Il est clair que cette connexité doit faillir quand l'épaisseur devient trop grande, puisque le libre parcours moyen pour un gros spécimen n'est pas en fonction de la taille

du spécimen. Faute d'une meilleure méthode, des courbes se rejoignant progressivement ont été tracées là où les courbes en tirets deviennent manifestement inappropriées.

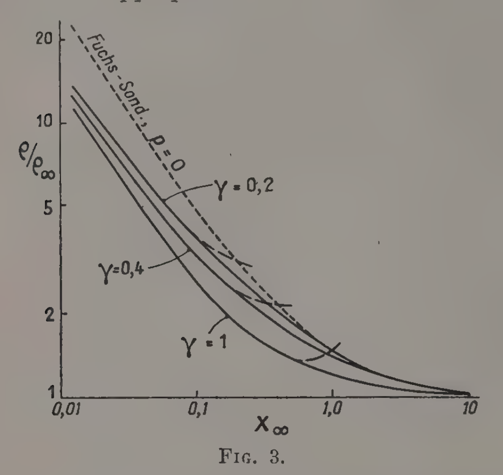



FIG. 3.

On dispose d'une indication supplémentaire à employer en adaptant les courbes aux données. Le produit $\rho_\infty\ \alpha_\infty$, où ces symboles montrent des valeurs limites pour des films épais est indépendant de la concentration d'impuretés pour de faibles concentrations suivant la règle de Mattheisen. $\rho_\infty\ \alpha_\infty$ a été pris comme étant de $41 \times 10^{-9}$ ohm.cm par degré, à partir de données mesurées sur un spécimen en fil de nickel.

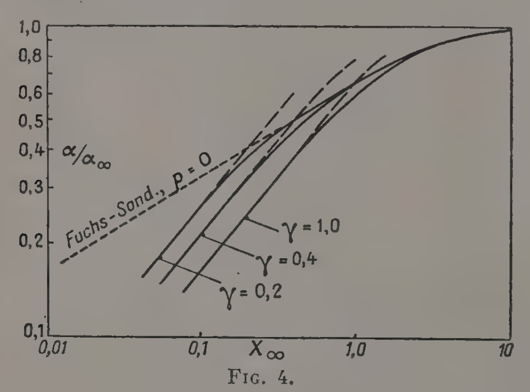



FIG. 4.

La rugosité de surface doit aussi être considérée dans le processus de l'adaptation des courbes aux données. Puisqu'il y a lieu de croire que quelque rugosité résiduelle de surface sera toujours présente, l'épaisseur effective des lames pour la conduction électronique sera toujours légèrement moindre que l'épaisseur idéale inferée de la masse par unité de surface. Si l'épaisseur, $b$, est changée en une épaisseur effective en retranchant de $b$ une épaisseur constante, $\Delta b$, la capacité d'adapter les courbes théoriques aux données est améliorée. Les points portés sous forme de cercles, dans la figure 1 et la figure 2, correspondent à $\Delta b = 8$ Å. $\Delta b$ équivaut à un paramètre variable supplémentaire.

Adapter les courbes théoriques aux données conduit à une solution qui est, principalement, unique pour les cinq quantités, $\rho_\infty$, $\alpha_\infty$, $l_\infty$, $\gamma$, $\Delta b$. La meilleure adaptation a été obtenue pour :

$$\rho_\infty = 8{,}2 \times 10^{-6}\ \text{ohm cm} \qquad l_\infty = 440\ \text{Å}. \qquad \Delta b = 8\ \text{Å}$$

$$\alpha_\infty = 5{,}0 \times 10^{-3}\ 1/\text{deg c.} \qquad \gamma = 0.4.$$

La valeur de $l_\infty$ de 440 Å peut être comparée à la valeur calculée de $l_\infty = m^*u/Ne^2\rho_\infty$. Si on suppose une simple distribution de Fermi-Dirac, alors $l_\infty = \hbar^2\ (3\pi^2)^{1/3}/N^{2/3}e^2\rho_\infty$. Considérant la conduction comme étant entièrement par électrons s et avec 0,6 électrons par atome, $l_\infty = 107$ Å. Il est regrettable qu'en ce moment on ne dispose pas d'autres observations du libre parcours moyen dans le nickel. Ce manque de conformité indique peut-être que le choix d'une simple proportionnalité du libre parcours moyen effectif à l'inverse de l'épaisseur est un peu simpliste. Il est à regretter qu'à ce moment un métal de transition doive être utilisé pour les spécimens de façon à préparer des films suffisamment unis pour étudier cet effet, puisque la conduction mixte de bandes $s$ et $d$ ajoute de la complexité.

La valeur de $\Delta b$ de 8 Å implique des déviations à partir d'une surface unie dans l'ordre de 4 Å sur chaque surface. Ceci est une valeur étonnamment petite, si l'on considère que le diamètre atomique pour les atomes de nickel est d'environ 2,5 Å. La valeur de rugosité dépend en quelque sorte du modèle choisi pour la variation du libre parcours moyen effectif avec l'épaisseur, et ne devrait être considéré comme indicatif que de la grandeur approximative de la rugosité. Pourtant, cette valeur est conforme à l'observation du commencement de l'établissement de la conductivité à une épaisseur de masse de 5 Å pendant le dépôt et avec le comportement du recuit dans le voisinage de 20 Å, comme rapporté dans une étude accompagnant celle-ci.

Le comportement ferromagnétique du nickel peut aussi être un effet qui complique les choses. Cependant, les faibles valeurs de $\alpha$ pour une faible épaisseur ne pourraient pas être une simple conséquence de la cessation du comportement ferromagnétique. Un abaissement de la température de Curie par les effets de faible épaisseur, comme rapporté dans une étude jointe à celle-ci, devrait augmenter la valeur de $\alpha$. Dans une masse de matériau cet effet explique les valeurs élevées de $\alpha$ près de la température de Curie [3].

Le comportement de ce semi-conducteur n'explique pas les faibles valeurs de $\alpha$ pour de faibles épaisseurs comme indiqué par la figure 5. Dans cette figure $\alpha$ est porté en fonction de l'épaisseur sur une échelle linéaire. Le fait que $\alpha$ tende vers

zéro avec l'épaisseur ne suggère pas un semi-conducteur.

Les formes des courbes sont bien épousées par le modèle d'un libre parcours moyen effectif qui est inversement proportionnel à l'épaisseur. Ceci fait qu'il paraît probable que la stratification des zones de Brillouin conduit à une modification de la nature de la diffusion aux faibles angles pour favoriser la diffusion dans le plan du film. Nous espérons que ces résultats stimuleront l'étude théorique du problème.

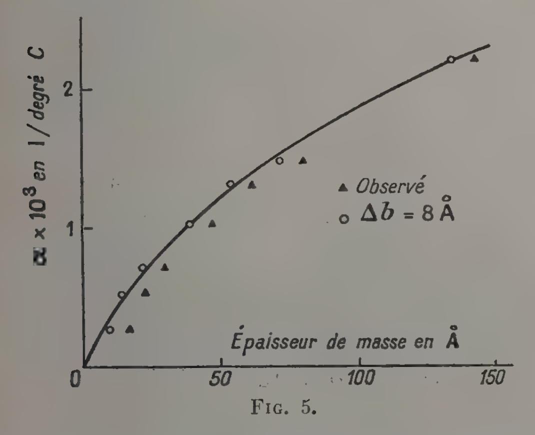



FIG. 5.

Les auteurs tiennent à remercier M. Edwin H. Layer à qui il doivent un grand nombre des mesures expérimentales rapportées dans cette étude.

---

## DISCUSSION

*M. Savornin.* — Comment mesurez-vous des épaisseurs de films aussi faibles que 22 Å ?

*M. Crittenden.* — La valeur de l'épaisseur était déterminée comme il a été décrit dans ma communication précédente en mesurant les variations de la conductivité du spécimen pilote.

*M. Vodar.* — Je voudrais savoir quelle est la valeur, la plus petite, du coefficient de température α qui a été mesurée ?

*M. Crittenden* reprojette une de ses figures.

*M. Vodar.* — Ce graphique montre que les plus petites valeurs trouvées sont de l'ordre de $10^{-4}$, c'est-à-dire encore assez éloignées de 0 pour qu'il paraisse dangereux de tirer de ces mesures des conclusions sur le comportement des couches plus minces, c'est-à-dire sur la possibilité d'obtenir des valeurs négatives de α.

*M. Crittenden.* — La valeur de α tend vers zéro pour une épaisseur nulle si une valeur de 8 Å est justifiée pour $\Delta b$. Pour de grandes épaisseurs, α approche de la valeur $5{,}0.10^{-3}$ par degré C.

*M. Mayer.* — En ce qui concerne la détermination par M. Crittenden de la rugosité de la surface de la couche métallique déposée par vaporisation thermique, il est peut être intéressant de signaler que nos propres observations sur les couches de métaux alcalins, déposés de la même façon, sur un support de pyrex, donnent une rugosité de surface d'environ 10 à 20 Å, en très bon accord avec les valeurs de M. Crittenden.

*M. Crittenden.* — J'ai été très heureux d'apprendre les résultats relatifs aux couches de potassium signalés par M. Mayer dans sa communication. Ces résultats sont intéressants car nous n'avons pas pu en obtenir à partir du cuivre à cause du phénomène de « clumping ». Ses résultats ne semblent pas cependant montrer un effet de la structure des zones de Brillouin sur la résistivité.

*M. Néel.* — Pourquoi la diminution avec le temps de la résistance des couches épaisses indique-t-elle que la rugosité de la couche diminue ? Ne pourrait-on pas aussi attribuer une telle diminution de résistance à la disparition par recristallisation des défauts intérieurs à la couche ?

## BIBLIOGRAPHIE

[1] FUCHS (K.), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 100. SONDHEIMER (E. H.), *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 401 ; *Advances in Physics*, 1952, **1**, 1.

[2] REYNOLDS (F. W.) and STILLWELL (G. R.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 418.

[3] MOTT (N. F.), *Proc. Phys. Soc.*, 1935, **147**, 571 ; 1936, **153**, 699 ; 1936, **156**, 368.

# EFFET DE SCINTILLATION ET STRUCTURE DE COUCHES MINCES MÉTALLIQUES

Par J. P. BOREL,
Laboratoire de Physique E. P. U. L., Université de Lausanne.

**Summary.** — Study of the scintillation effect of thin layers of Ag and In for frequencies between 16 Hz and 100 kHz. For small currents, a law is found in the form of : $e = k\frac{I^2}{\nu}$. For very thin layers, which are not continuous, this law does not hold if $I_c$ is greater than a certain limit. The discrepancy is particularly noticeable at low frequencies. Scintillation effect of layers of various thicknesses is studied in relation with their structure observed by electronic microscope).

**Introduction.** — Comme les semi-conducteurs, les métaux sont le siège d'un « bruit de fond » supérieur au simple bruit d'agitation thermique lorsqu'ils sont parcourus par un courant continu. Cet effet, proportionnel au carré du courant et inversement proportionnel au volume du conducteur est, en général, difficilement observable. Bernamont l'a mis en évidence en 1934 [1], [2], en utilisant un filament de platine de 1 μ de diamètre (fil à la Wollaston).

Pour expliquer ce phénomène de fluctuation, Bernamont suppose que le nombre d'électrons libres dans le métal peut varier autour d'une valeur $n_0$. Il attribue aux électrons de conduction une vie moyenne θ, ce qui l'amène à écrire une fonction d'autocorrélation à décroissance exponentielle.

Finalement la fluctuation de courant à la forme :

$$\overline{\delta i_\nu^2} = \frac{I_0^2}{n_0 \varphi} \frac{4\alpha\Delta\nu}{\omega^2 + \alpha^2} \tag{1}$$

où $\alpha = \frac{1}{\theta}$, $\omega = 2\pi\nu$, ν étant la fréquence.

$I_0$ est le courant moyen,

φ est le volume du conducteur,

$n_0$ est le nombre d'électrons de conduction.

A la même époque, L. Brillouin [3] a donné un calcul statistique de la fluctuation totale $\overline{\Delta i^2}$ dans les conducteurs métalliques. Il est également conduit à un résultat proportionnel, à $I_0^2$ et inversement proportionnel, à $n_0\,\varphi$.

Expérimentalement, Bernamont obtient pour un fil de platine de 1 μ ($\varphi = 2{,}18.10^{-8}$ cm³) les valeurs suivantes :

$$\frac{\overline{\Delta i^2}\,\varphi}{I_0^2} = 6{,}9.10^{-26} \quad \text{(pour une bande de 2.350 Hz)}$$

et

$$\frac{n_0}{\theta} = 1{,}37.10^{29} \quad (\pm 10\ \%).$$

Le spectre étant probablement uniforme jusqu'à des fréquences assez élevées, on peut écrire pour 1 Hz de bande passante

$$\frac{\overline{i_\nu^2}\,\varphi}{I_0^2} = 2{,}94.10^{-29}.$$

Dans le cas de certaines couches minces, le problème est naturellement plus complexe. Le bruit de fond peut différer totalement de celui des conducteurs métalliques continus dont il vient d'être question, tant par l'ordre de grandeur que par l'allure générale du phénomène.

Nous verrons quelle relation il existe entre la structure des dépôts et l'effet de scintillation.

Il faudra faire une distinction entre les couches continues, discontinues (granulaires) et celles de la région de transition.

**Technique expérimentale.** — Des dépôts d'argent et d'Indium étaient préparés par évaporation sous vide, la pression étant comprise entre $10^{-5}$ et $10^{-6}$ mm Hg. L'argent utilisé, obtenu par double électrolyse, avait un haut degré de pureté (999,95 °/₀₀), l'indium avait 1 °/₀₀ d'impureté environ. L'évaporateur était simplement un ruban de Mobybdène de 0,03 mm d'épaisseur purifié par par « Flashing » (1). L'évolution spontanée des lames se faisait sans application de champ électrique. L'épaisseur équivalente était mesurée par pesées au moyen d'une microbalance ou par voie optique avec un interféromètre à 3 faisceaux [4]. Le dispositif de mesure du bruit était constitué de 2 groupes d'amplificateurs :

Le premier comportait :

1. Un amplificateur linéaire à faible bruit propre accordé sur les fréquences de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz. les largeurs de bandes étant respectivement de 2 Hz, 60 Hz, 130 Hz et 150 Hz. (Les bobines de self des circuits

(1) La vitesse d'évaporation était de 5 mμ/sec environ, dans ces conditions la température du support restait constante au cours de l'opération (19° C).

oscillants sont montés sur des noyaux en ferroxcube).

2. Un second amplificateur à gain réglable. (Bande passante 10 Hz à 200 kHz.)

3. Un étage cathodyne attaquant une croix thermique ($Th_1$ ou $Th_2$).

Le second groupe comportait :

1. Un amplificateur à large bande étudié spécialement pour avoir un faible niveau de bruit.

2. Un filtre électronique à contre-réaction utilisant des circuits sélectifs R-C montés en double T. La fréquence d'accord la plus basse en est de 16 Hz avec une largeur de bande de 1 Hz (à 100 Hz la bande est de 6 Hz et à 1 kHz de 60 Hz).

3. Un étage cathodyne comme précédemment.

Les appareils électroniques étaient disposés sur un socle antivibratoire. La lampe d'entrée qui est la principale source du bruit parasite était soigneusement sélectionnée dans un lot et remplacée après 80 heures de fonctionnement. Finalement, un galvanomètre enregistreur par points, connecté au thermocouple de la croix thermique permettait une mesure précise des valeurs moyennes de la force électromotrice.

Parallèlement aux études de scintillation, la structure de quelques couches minces a été observée au microscope électronique.

A cette fin, les dépôts étaient réalisés sur des membranes de collodion de 150 à 200 Å d'épaisseur (le support pour l'étude du bruit était également recouvert de collodion dans le cas des lames d'Argent).

On sait que le faisceau électronique modifie passablement la structure des dépôts qu'il traverse. Pour minimiser cet effet, il a été procédé de la manière suivante :

La mise au point du microscope se faisait avec une intensité convenable sur une partie sacrifiée de la préparation. L'intensité était ensuite fortement réduite et le porte-objet déplacé de manière à amener dans le champ d'observation une partie non altérée de la couche qui était photographiée avec un long temps de pose.

A titre indicatif nous dirons que l'intensité du faisceau dans le microscope Trüb-Taüber qui a été utilisé, a les valeurs suivantes [6] :

Valeur maximum 500 à 600 W/cm²,

Valeur pour une observation normale (avec grossissement de 10'000 x) : 100 à 200 W/cm².

Valeur pendant la photographie avec un temps de pose de 6 sec : 9 W/cm².

Notons encore que pour une lame d'argent de 6 mμ, une intensité de 400 W/cm² a produit une transformation comparable à un chauffage prolongé à 100° C, il semble ainsi qu'une valeur inférieure à 9 W/cm² n'aura pas trop d'effet.

L'observation microscopique et la mesure de la scintillation se faisaient 30 heures après la formation des dépôts, ainsi le *présent travail ne concerne que des couches minces bien stabilisées et non des lames en cours d'évolution.*

Cette remarque est importante car l'évolution spontanée entraîne un bruit supplémentaire. De même, le courant continu dans les lames était en général limité afin de ne pas provoquer de modification importante de structure. *La mesure se faisait d'ailleurs en allant du courant le plus fort au courant le plus faible.*

Par la suite nous appellerons $a$ la largeur des couches et $d$ la distance entre les deux électrodes (qui varie de 1 mm à 0,01 mm), $e_0$ l'épaisseur équivalente, $\sigma$ la résistance spécifique superficielle.

**Variation de la densité spectrale de bruit avec le courant moyen.** — A) LAMES DISCONTINUES (granulaires). — Il a été trouvé que la densité spectrale de bruit $\overline{e_\nu^2}$, varie sensiblement d'une manière quadratique avec le courant moyen $I_0$ tant que celui-ci reste inférieur à une certaine valeur ; au-dessus de cette valeur, la croissance est moins rapide. Ce fait est illustré par les figures 1 (A et B).

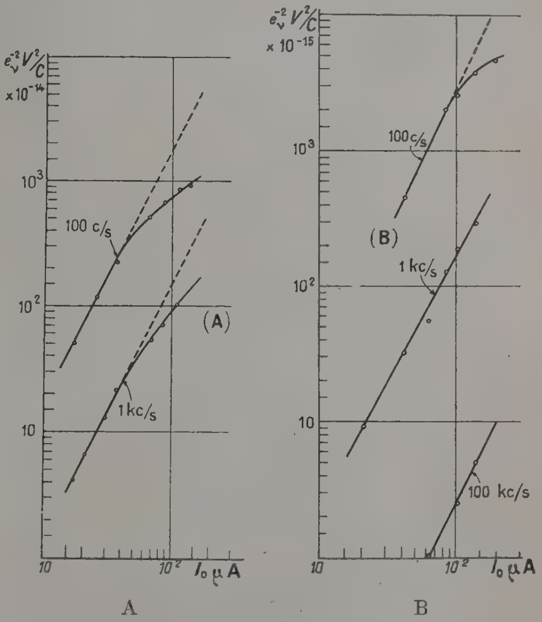



FIG. 1. — Densité spectrale $\overline{e_\nu^2}$ en fonction de $I_0$.

A) Lame d'argent de 2,6 mμ $\sigma_0 = 8.10^8\ \Omega$ $a = 4,7$ cm. $d = 1,5.10^{-3}$ cm.

B) Lames d'argent de 4 mμ $\sigma_0 = 1,5.10^3\ \Omega$ $a = 5$ cm $d = 1,5.10^{-3}$ cm.

(Rappelons que la densité spectrale $\overline{e_\nu^2}$ est la valeur quadratique moyenne de la force électro-

motrice de bruit, pour 1 Hz de bande passante).

Comme l'ont montré A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et N. Nifontoff, [7 et 11] l'écart à la loi : $\overline{e_\nu^2} \sim I_0^2$ est lié à l'écart à la loi d'Ohm. Si l'on écrit comme ces auteurs 2) $\overline{e_\nu^2} = K f(I_0) I_0^2$ *pour une fréquence ν donnée*, on trouve que log f($I_0$) varie à peu près de la même manière avec le courant que $\log \frac{R}{R_0}$.
où $R$ est la résistance
et $R_0$ la résistance à l'origine.

Dans le cas des couches d'argent que nous avons étudiées, l'écart à la loi d'Ohm était assez petit, tout au moins pour des champs électriques dont la valeur a été volontairement limitée afin de ne pas provoquer de modification importante de structure (voir *fig.* 3).

Dans ces conditions on constate que l'écart à la loi $\overline{e_\nu^2} \sim I_0^2$ est petit à : 1, 10 et 100 kHz. (Avec les faibles densités de courant qui ont été utilisées, il est quelquefois imperceptible.) Fait curieux, dans toutes les mesures qui ont été entreprises sur des couches granulaires, un écart passablement plus important apparaissait aux basses fréquences. Cet effet se remarque sur la figure 1B.

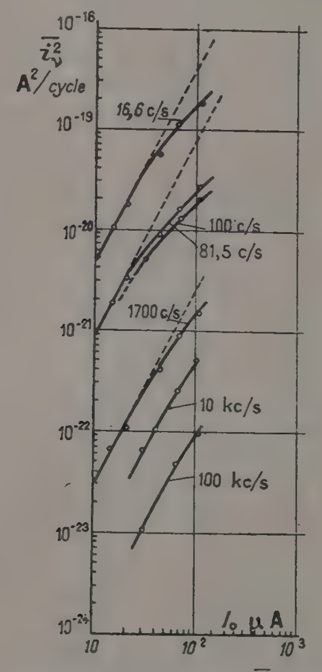



Fig. 2. — Fluctuation de courant $\overline{i_\nu^2}$ en fonction de $I_0$
Lame d'Indium, $a = 4$ cm $d = 10^{-2}$ cm
$\sigma_0 = 1{,}6 . 10^7 \Omega$.

Si l'on applique à une couche mince « granulaire » un champ électrique trop élevé, on observe une variation irréversible de la scintillation correspondant probablement à une modification de structure. Après quelques minutes la lame se stabilise et l'on a de nouveau des phénomènes réversibles dans la mesure où le champ ne dépasse pas la valeur maximum qui a été atteinte.

Un effet assez semblable a été constaté pour des dépôts minces de carbonne [8]. La figure 1A a été obtenue avec des valeurs élevées du champ électrique.

La figure 2 représente la valeur quadratique moyenne de la fluctuation de courant $\overline{i_\nu^2}$ (pour 1 C/s de bande passant) en fonction de $I_0$ dans le cas d'une couche d'Indium. La caractéristique tension-courant de cette lame est donnée à la figure 4.

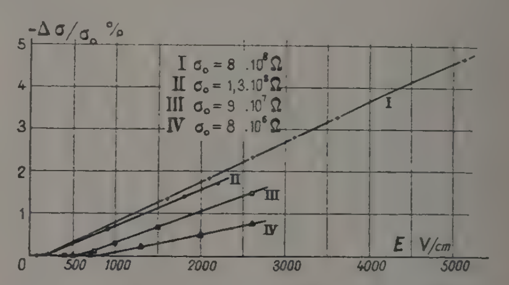



Fig. 3. — Écart à la d'Ohm de couches d'Hg d'épaisseurs différentes.

B) Lames de la région de transition et lames continues. — Dans le cas des lames continues on devrait, semble-t-il, observer des fluctuations du même genre que celles qu'à mesurées Bernamont en utilisant un fil de platine très fin.

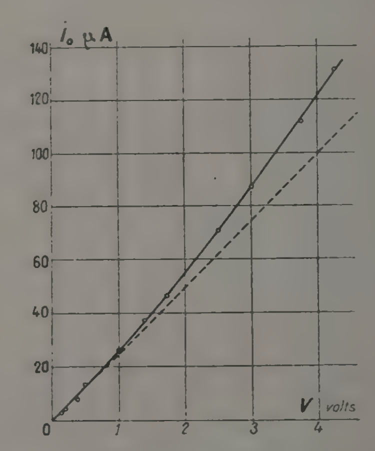



Fig. 4. — Caractéristique tension courant d'une lame d'Indium (la même qu'à la figure 2).

*Il en est ainsi sans doute, sauf pour les lames de la région de transition entre la structure granulaire et la structure « compacte »*, Dans un faible domaine

d'épaisseur on observe un effet de scintillation très important qui obéit sensiblement à la loi

$e^2 = K(\nu) . I_0^\alpha$, où $\alpha$ est très voisin de 2.

**Variation de $\overline{e_\nu^2}$ en fonction de la fréquence. —** Comme dans presque tous les phénomènes de scintillation $\overline{e_\nu^2}$ varie ici comme $1/\nu^\beta$ où $\beta$ est très voisin de 1 entre 16 Hz et 100 kHz (*fig.* 5).

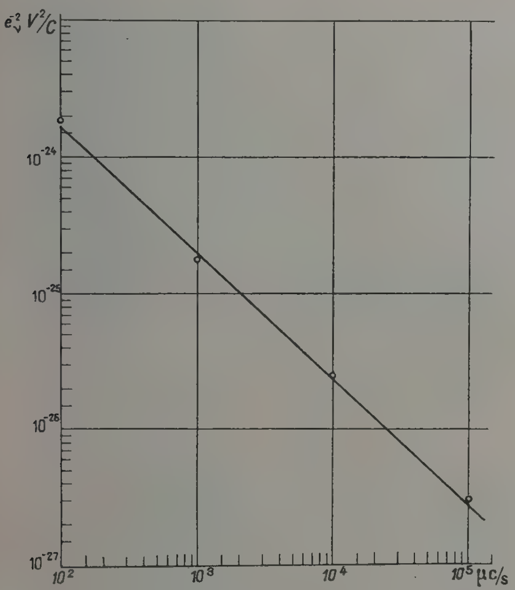



Fig. 5. — Spectre de puissance (Lame Ag de 6 mµ).

Cette remarque est valable :

*a*) pour les lames discontinues, (si $I_0$ est assez petit) ;

*b*) pour la plupart des lames de transition.

Les valeurs extrêmes de $\beta$ qui ont été mesurées sont :

$\beta = 0{,}9$ et $\beta = 1{,}1$.

**Scintillation de couches d'argent de différentes épaisseurs. —** Si $\varphi$ est le volume du métal déposé et $\overline{i_\nu^2}$ la valeur quadratique moyenne de la fluctuation de courant pour 1 Hz de bande passante, la valeur de :

$\dfrac{\overline{i_\nu^2}\,\varphi}{I_0^2}$, pour $I_0$ suffisamment petit, doit dépendre essentiellement de la structure des dépôts, donc de l'épaisseur équivalente. Elle a été repportée à la figure 6 non pas en fonction de l'épaisseur, mais en fonction de la résistance spécifique superficielle $\sigma$.

On remarque 3 régions distinctes :

1. De A à B on a des lames discontinues bien caractérisées, *la scintillation diminue en même temps que $\sigma$ lorsque l'épaisseur augmente.*

2. De B à C la scintillation augmente alors que $\sigma$ diminue. On est dans la région de transition.

3. De C à D le bruit diminue à nouveau pour atteindre finalement des valeurs très faibles.

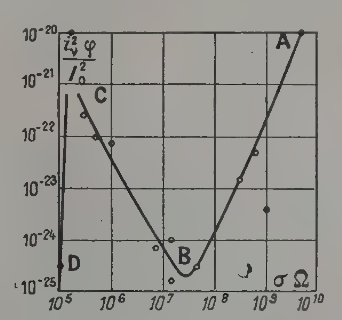



Fig. 6. — Effet de scintillation de couches d'Ag de différentes épaisseurs.

*Ce diagramme montre l'intérêt que peut avoir la mesure systématique de la scintillation pour l'étude des structures.*

Par sa nature même, l'effet de scintillation est très sensible à de légères modifications de structure ou à de petites imperfections expérimentales qui n'affectent pas ou peu les autres propriétés électriques des couches minces. Il est intéressant de constater que malgré cette incertitude les résultats présentent une certaine cohérence.

**Discussion. —** Les résultats expérimentaux qui ont été brièvement exposés ici montrent qu'au point de vue de l'effet de scintillation les couches minces discontinues d'argent ressemblent plus aux semi-conducteurs qu'aux conducteurs métalliques (même de très faible volume). A première vue, ce fait n'est pas surprenant si l'on pense au mécanisme de conduction.

Si l'on imagine qu'une couche mince discontinue est constituée de grains séparés les uns des autres par un espace parfaitement vide, un électron peut être retenu à l'intérieur d'un grain ou au contraire quitter le « grain » par effet schottky ou par effet tunnel et participer ainsi à la conduction. Cette alternative (répartition binomiale) rend le problème formellement semblable à celui qu'à envisagé S. Machlup dans le cas de semi-conducteurs [9]. M. Surdin a montré comment les théories existantes qui prévoient une décroissance de la densité spectrale en $1/\nu^2$ (pour $\nu$ assez grand) peuvent être modifiées pour rendre compte des résultats expérimentaux en $\dfrac{1}{\nu}$ [10].

Remarquons toutefois que lorsqu'on cherche à exprimer quantitativement l'effet de scintillation des lames granulaires, on se heurte fatalement aux mêmes difficultés que dans le calcul de la con-

duction. Par exemple, la valeur importante des temps de corrélation qui découle de l'étude du spectre semble difficile à expliquer avec un modèle aussi simple que celui qui a été envisagé ici.

Dans le cas des lames de la région de transition, le problème est totalement différent. La scintillation qui a été observée peut s'expliquer par une certaine instabilité de structure de ces lames, instabilité due probablement au passage du courant.

**Observations microscopiques.** — Nous donnerons quelques photographies de structures obtenues avec les lames d'argent dont il a été question ici.

On constate un état granulaire aux faibles épaisseurs, puis lorsque l'épaisseur augmente, des plages de plus en plus étendues d'argent séparées par un petit espace « vide » et finalement la soudure des plages qui donne naissance à une structure poreuse (*fig.* 7). La figure 8 représente :

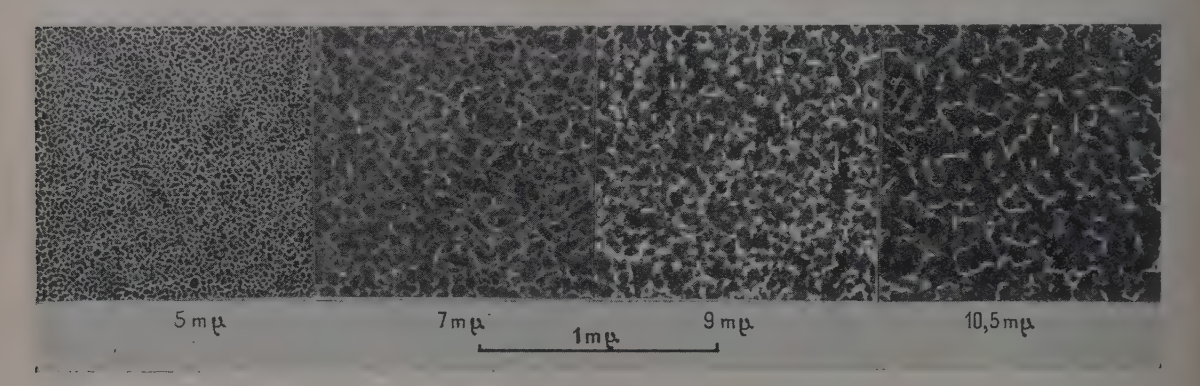



Fig. 7.

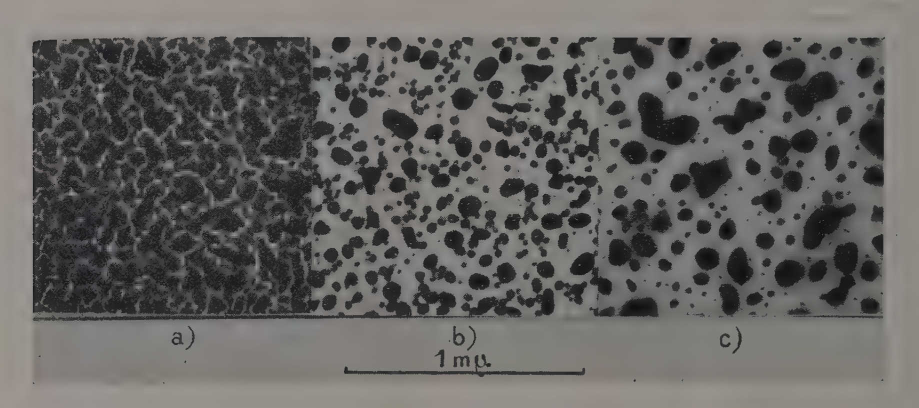



Fig. 8. — Au lieu de lire mμ lire μm (micron).

*a*) Une lame déposée à 19° C avec une faible vitesse de condensation ($\sim$ 50 mμ/sec). ($e_0 \simeq$ 14 mμ).

*b*) Une lame non chauffée, mais observée au microscope avec une forte intensité.

*c*) Une lame chauffée à 160° pendant 20 heures sous vide.

**Remerciements.** — Pour terminer nous remercions MM. C. Manus, P. Cornaz et M. Kellenberger Directeur du Centre de Microscopie électronique de l'Université de Genève.

Leur aide nous a été très précieuse pour l'accomplissement de ce travail.

## DISCUSSION

*M. Blanc-Lapierre.* — Je voudrais avoir quelques précisions sur la géométrie des lames utilisées, quelles étaient leur forme ?

*M. Borel.* — Les lames avaient 4,7 cm de large et la distance entre les électrodes était comprise entre 1,5 $10^{-3}$ mm et $10^{-2}$ mm.

*M. Blanc-Lapierre.* — Au sujet de l'appareillage, quelle était la lampe d'entrée de l'amplificateur ?

*M. Borel.* — La lampe d'entrée de l'amplificateur 100 Hz à 100 kHz est une 6 A K 5, utilisée en triode et montée en cascade avec une 6 J 4.

*M. Blanc-Lapierre.* — Sur les courbes que vous avez montrées on note des écarts par rapport à la loi en $I^2$ surtout sensibles aux basses fréquences. C'est certainement une chose qu'il serait intéressant d'analyser en détail.

*M. Borel.* — Il est difficile d'expliquer l'augmentation de l'écart à la «loi en $I^2$», augmentation qui a été obtenue dans le cas de lames d'argent granulaires et de lames d'indium. Il faut toutefois remarquer qu'il est logique que des phénomènes nouveaux apparaissent lorsque la fréquence tend vers zéro.

*M. Perrot.* — Vous êtes un des rares à avoir utilisé la microscopie électronique sous faible puissance, mais vous deviez sortir les lames du vide. — Pensez-vous qu'il n'y ait pas de difficultés à ce sujet ?

*M. Borel.* — Un passage à l'air atmosphérique des lames pour l'observation au microscope électronique était inévitable dans notre cas. Je dirai qu'une lame témoin placée exactement dans les mêmes conditions ne subissait, en général, que peu de modifications de résistance électrique.

*M. Nifontoff.* — Pour les couches de transition, à la limite des lames continues, avez-vous observé d'une part des écarts à la loi d'Ohm, d'autre part des écarts à la loi en $I^2$ ?

*M. Borel.* — Les lames de la région de transition que j'ai étudiées obéissaient sensiblement à une « loi en $I^2$ » sans écarts. Il n'y avait pas de diminution de résistance sous l'effet du champ électrique appliqué, mais au contraire une très faible augmentation de R due probablement à une légère élévation de température.

*M. Cotton.* — L'action du faisceau d'électrons sur la pellicule métallique modifie-t-elle profondément les propriétés optiques du dépôt qui a ainsi évolué au point de vue structure ?

*M. Borel.* — Effectivement, la coloration d'une lame exposée à un faisceau électronique de forte intensité est modifiée.

*M. Vodar.* — Au cours de quelques mesures faites, il y a plusieurs années, en collaboration avec un chercheur de l'École Normale Supérieure, nous avons eu l'occasion de remarquer que le bruit d'une couche métallique mince augmentait beaucoup pendant le temps de réchauffement d'une résistance entre la température de l'air liquide et la température ordinaire. Cette observation s'expliquerait probablement par une modification des contacts due aux dilatations et pourrait être rapprochée de l'un des effets dus au passage du courant que M. Borel a décrit. Les mesures concernaient les dépôts de platine évaporé maintenus sous vide ; ces dépôts étaient suffisamment stables pour que les variations de la résistance avec la température fussent réversibles.

*M. Borel.* — L'effet de scintillation a été mesuré à la température du laboratoire, soit 19° C environ. Une étude en fonction de la température présente un grand intérêt, mais n'a pas été encore faite. Elle peut donner des renseignements intéressants sur la conductivité des lames granulaires.

*M. Van Itterbeek.* — Nous avons fait également quelques déterminations de structure au microscope électronique en utilisant de faibles intensités. A cet effet, nous avons mis au point une technique permettant de réaliser des supports en verre pour le microscope (*Nature*, 1950). Nous avons trouvé la même structure que pour les dépôts faits sur le formvar.

*M. Borel.* — Je suis heureux d'apprendre que l'observation des dépôts sur verre donne les mêmes structures que lorsque le support est en formwar. (J'imagine que la fabrication d'un support de verre assez mince présente quelques difficultés.) J'avais observé un fait semblable *en comparant un support de collodion et un support de formwar.*

*M. Dufour.* — Avez-vous fait uniquement des observations directes, ou également des observations sur des répliques ?

*M. Borel.* — L'observation microscopique s'est faite *sur le dépôt lui-même* et dans aucun cas il n'a été fait de réplique. Il est à craindre qu'une réplique ne soit pas fidèle car en la prenant on modifie nécessairement les énergies superficielles, ce qui peut affecter la structure.

*M. Ronchi.* — Je demande comment il peut se faire que des lames minces, qui ont une épaisseur de 60 Å, c'est-à-dire très petites vis-à-vis de la longueur d'onde de la radiation visible, puissent changer de couleur après exposition dans le microscope électronique ? Cela voudrait dire que dans l'épaisseur des lames, l'action des électrons du microscope doit être formidable.

*M. Borel.* — Il a été effectivement observé une modification de la coloration des lames granulaires chauffées (à 100° C par exemple) ou traversées par un faisceau électronique intense. Ce fait avait déjà été observé par Faraday (aux environs de 1852) en chauffant des lames d'or.

*M. Rouard.* — Maxwell-Garnett a attribué, en 1905, les variations de coloration des couches minces métalliques à des variations de la grosseur des grains qui les constituent. Il est vraisemblable que les variations de coloration des couches soumises à l'action d'un faisceau électronique dans un microscope, soient dues à la même cause.

*M. Borel.* — Effectivement, la théorie de Maxwell-Garnett prévoit une modification de la coloration des lames granulaires avec la grosseur des grains. Elle doit être utilisable dans ce qui nous intéresse.

# MÉCANISME DE CONDUCTIBILITÉ DANS LES LAMES MINCES GRANULAIRES ET RELATION AVEC L'EFFET DE SCINTILLATION

Par A. BLANC-LAPIERRE et N. NIFONTOFF.

**Summary.** — After general considerations about the orders of magnitude, some theoretical and experimental results on the electric conductivity and the flicker effect of thin granular metallic films are resumed. An important relation between the two phenomena is indicated and a theoretical interpretation is proposed.

La première partie de cette communication est consacrée à diverses considérations d'ordre général. Dans la deuxième partie, nous résumons quelques résultats théoriques et expérimentaux obtenus au cours d'un ensemble de recherches effectuées au Laboratoire de Physique théorique de la Faculté des Sciences d'Alger.

1. **Considérations générales** (*par A. Blanc-Lapierre*). A. Point de départ. — L'origine des travaux dont il sera question ici a été le fait que, étudiant en 1950 la conductibilité électrique de films d'argent très minces soumis à des champs électriques intenses, nous avions mis en évidence, M. Perrot et moi [1] des écarts importants par rapport à la loi d'Ohm à la température ordinaire.

Il s'agissait de lames très minces dont l'épaisseur équivalente estimée était inférieure à 10 mμ. On considère ces lames comme discontinues et, pour interpréter théoriquement leurs propriétés électriques, nous avons été conduits à examiner des modèles qui supposent l'argent distribué sous forme de « grains ». Dans les modèles dont il est question ici, ou bien ces grains sont *isolés* (passage du courant par effet tunnel ou par effet thermo-électronique) ou bien, comme l'a proposé N. Nifontoff [2], on les suppose *reliés par un tapis semi-conducteur.*

B. Remarques sur les ordres de grandeur. — Les résultats de l'étude de ces divers modèles seront discutés dans la deuxième partie. Avant d'aborder cette discussion, *il nous paraît bon de faire ici quelques remarques préliminaires qui ont pour but de préciser certains ordres de grandeur et d'insister sur le fait que les theories proposées qui sont de nature macroscopique conduisent à des résultats auxquels il ne faut probablement attribuer qu'une valeur semiquantative si on veut les appliquer à des grains trop petits.*

a) *Nombre d'électrons par grain.* A partir de la densité de l'argent massif et en admettant qu'il y a un électron libre par atome on trouve que le nombre n d'électrons libres pour un cube de $l$ Å de côté est $n = 0{,}06\ l^3$. Pour $l = 20$ Å cela ne fait que $n = 500$ environ.

b) *Capacités intergrains.* Soit $a^2$ la « surface équivalente » ($a$ en Å) d'un condensateur élémentaire formé par les surfaces en présence de deux grains, $l = Ka$ son épaisseur et $\varepsilon$ une constante diélectrique moyenne. On peut probablement adopter pour évaluer *l'ordre de grandeur* de la capacité correspondante (si $K$ n'est pas trop grand devant 1) l'expression :

$$C = \frac{\varepsilon a}{K} \times 8.10^{-10}\ \text{cm} = \frac{\varepsilon a}{K} \times 0{,}9\,10^{-21}\ \text{farad}.$$

Cela conduit à des valeurs très faibles de $C$ (de l'ordre de $10^{-8}$ à $10^{-7}$ cm) Si le condensateur précédent porte une charge égale à celle d'un électron, la différence de potentiel entre ses armatures vaudra $\frac{176\ K}{\varepsilon a}$ volts. Même avec $K = 0{,}25$ (sillons étroits entre grains), $\varepsilon = 4$ (présence du tapis semi-conducteur dans une partie du sillon) et $a = 50$ Å, on trouve encore 0,2 volt environ, ce qui est déjà très important.

L'énergie du condensateur ainsi chargé vaut $W_1 = 1{,}4\ 10^{-17} \frac{K}{\varepsilon a}$ joule. A la température ordinaire ($T = 300^\circ$ K), cette énergie correspond à $3\ 500 \left(\frac{K}{\varepsilon a}\right).kT$.

Comme l'a fait remarquer C. J. Gorter [3] cette valeur est en général supérieure à $kT$. Pour les valeurs numériques précédentes qui, cependant, rendent $C$ aussi grand que possible, on trouve $W_1 = 4{,}5\ kT$. Si le condensateur portait non pas 1 mais $n$ charges élémentaires, on aurait eu $W_n = n^2\ W_1$. Le fait que $W_n/kT \gg 1$ implique que, dans l'état normal, le condensateur n'est pas chargé ; lorsqu'il est chargé la différence de potentiel est relativement élevée mais cela est très peu probable. Tout ceci donne un aspect un peu particulier aux fluctuations de potentiel.

Les calculs précédents sont tous très grossiers, ils montrent cependant qu'il faut être très prudent

lorsqu'on applique à des grains isolés *très petits* les résultats de théories trop macroscopiques.

C. Modes d'investigations possibles. — Lorsque la lame est en équilibre à la température $T$, elle n'est traversée par aucun courant moyen et les électrons, sautant de grain à grain, donnent lieu au phénomène d'agitation thermique auquel on a fait allusion. Ce phénomène étant régi par des lois thermodynamiques très générales, il ne semble pas qu'on puisse obtenir à partir de son étude des renseignements très précis sur la nature particulière du mécanisme de conductibilité ; on sera donc surtout conduit à étudier une lame soumise à une action électromagnétique externe. Les résultats qui seront décrits plus loin sont relatifs au cas où la lame est soumise à une d. d. p. continue $V$ (intensité $I$) ou de très basse fréquence. On mesure alors la *résistance* $R_m = V/I$ ou la *résistance différentielle* $Rd = dV/dI$. D'autres travaux sont en cours (Pons, Mlle Buret) dans le domaine de $\lambda = 3$ cm. Dans les mesures effectuées en continu, il y a un grand intérêt à étudier, en même temps que la résistance, *l'effet de scintillation* de la lame. On désigne ainsi le supplément de bruit (par rapport à l'effet thermique) qui existe en présence du courant continu $I$. Pour chiffrer cet effet, il est d'usage de l'attribuer à une source fictive, sans résistance interne, supposée placée en série avec la lame. Appelons $e(t)$ la f.e.m. de fluctuations de cette lame. On exprimera les résultats expérimentaux en se donnant la densité $\overline{e_\nu^2}$ dans le spectre de $e(t)$.

D. Conductibilité et effet de scintillation. — L'effet de scintillation n'est pas particulier aux lames minces, il s'observe dans presque tous les conducteurs autres que les métaux massifs ; on peut toujours traduire correctement les résultats expérimentaux en posant

$$\overline{e_\nu^2} = K' f(I) \frac{1}{\nu^\alpha} = K' f(I) F(\nu)$$

où $\alpha \# 1$. L'explication de la dépendance en $\frac{1}{\nu}$ est loin d'avoir atteint son stade définitif. Cependant, on peut dire que toutes les tentatives reviennent à faire appel, avec plus ou moins de subtilité, à des modèles statistiques qui dérivent d'instants distribués suivant une loi de Poisson [voir (4)]. La forme du spectre est fort probablement beaucoup plus directement liée à des modèles statistiques généraux qu'à un mécanisme physique très particulier. Il ne semble donc pas que ce soit l'étude de l'interprétation du facteur $F(\nu)$ qui soit la plus décisive pour permettre de mettre en lumière un mécanisme physique particulier.

*Comment peut-on exploiter l'étude du facteur $f(I)$ ?* Pour beaucoup de substances (par exemple, résistances au carbone aggloméré) on a, avec une très bonne approximation, $f(I) = I^2$. Par ailleurs ces substances obéissent à la loi d'Ohm. D'autre part, les substances non ohmiques (détecteurs à cristaux, lames minces, couches minces de noir de carbone) ont un effet de scintillation qui n'obéit pas à la « loi en $I^2$ ». Nous avons pu montrer expérimentalement que, quel que soit le corps considéré, les écarts à la « loi en $I^2$ » étaient liés de façon très étroite aux écarts à la loi d'Ohm. En adoptant des paramètres convenables on peut faire coïncider les caractéristiques représentant ces écarts en fonction de $I$. Comme cela apparaîtra dans la deuxième partie, l'analyse de ces relations apporte vraisemblablement des informations importantes sur le mécanisme interne de conductibilité. Il semble en effet que divers mécanismes envisagés (fluctuations du nuage des électrons libres, fluctuations de barrière de potentiel, variations locales de température...) ne rendent pas compte aisément de ces relations expérimentales. Il semble aussi que l'hypothèse de l'existence d'un tapis semiconducteur permet de lever ces difficultés.

*Remarque.* — Diverses études annexes qui ne concernent pas, *stricto sensu*, les lames métalliques minces ont été très utiles en ce sens qu'elles ont suggéré des hypothèses de travail fécondes. Citons :

— des études portant sur les noirs de carbone [5, 6].

— des études portant sur les détecteurs [7].

Pour étudier les propriétés de compositions de contacts qui interviennent dans le problème de lames minces, il a aussi été suggestif d'étudier des associations réelles comportant une quinazine de cristaux redresseurs en série. (N. Nifontoff et Mlle Buret — *à publier*.)

II. **Relations entre la conductibilité et l'effet de scintillations. — Interprétations théoriques** (*par N. Nifontoff*) (1). — Cette partie est relative à divers travaux expérimentaux et théoriques sur la conductibilité et l'effet de scintillation de couches métalliques très minces. Au cours de ces travaux j'ai montré expérimentalement qu'il existe, pour ces couches, une relation étroite entre les variations de résistance et d'effet de scintillation, en fonction de l'intensité du courant continu $I$ qui les traverse. J'ai recherché ensuite des interprétations théoriques possibles de ces phénomènes ; après avoir discuté en détail plusieurs interprétations antérieures, je propose ici un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme de conductibilité qui paraissent rendre compte de façon satisfaisante de l'ensemble des résultats expérimentaux.

A. Variations de la conductibilité : écarts a la loi d'Ohm. — Les couches métalliques très

(1) On résume ici le contenu de la *thèse* de doctorat ès Sciences physiques soutenue par N. Nifontoff (Alger, avril 1955).

minces présentent des écarts à la loi d'Ohm, parfois très importants, (Voir par exemple, N. Mostovetch et B. Vodar [8] pour les expériences à basse température et A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et J.-P. David [1-9] pour les expériences à température ambiante). La figure 1, empruntée à une publication de M. Perrot et J.-P. David, [10] représente des caractéristiques $\log R = f(\log I)$ relatives à divers métaux (où $R$ représente la résistance de la couche).

Comme cela a été dit plus haut, on suppose en général que les couches métalliques très minces sont constituées par *des grains métalliques isolés* et que leur conductibilité s'explique par le passage des électrons, d'un grain à l'autre par *effet tunnel* ou par *effet thermoélectronique*. Une étude théorique détaillée de ces deux effets [11] conduit aux résultats qui sont condensés dans la figure 2. Cette figure représente un certain nombre de courbes $\log R = f(\log I)$ relatives respectivement à l'effet tunnel ou à l'effet thermoélectronique et correspondant à diverses valeurs du travail d'extraction $\chi$ du métal considéré et de la distance intergrains $l$. Comparons ces courbes aux courbes expérimentales de la figure 1. Nous porterons d'abord notre attention sur la *forme des courbes*, puis ensuite, sur *l'ordre de grandeur* des résistances [12].

a) *Forme des courbes.* — La comparaison des courbes des figures 1 et 2 montre en particulier

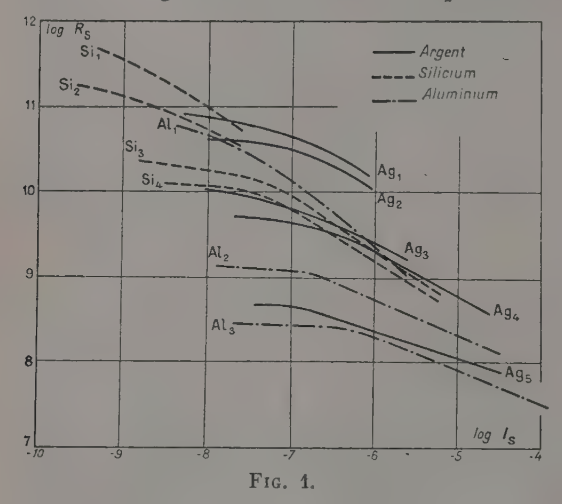



FIG. 1.

qu'aux grandes intensités, les courbes théoriques semblent tendre toutes vers une droite de pente 1, les courbes expérimentales présentent au contraire, dans le même domaine, des pentes bien moins importantes (en valeur absolue). Ce désaccord peut être levé grâce à la remarque suivante :

Une couche granulaire est constituée en réalité par un grand nombre de contacts dont les propriétés peuvent varier, d'un contact à l'autre suivant une certaine loi statistique (loi de Gauss par exemple). En particulier pour une association de contacts en série (le long d'une ligne de courant) on obtiendrait une courbe $\log R = \log \sum_i (R)_i$

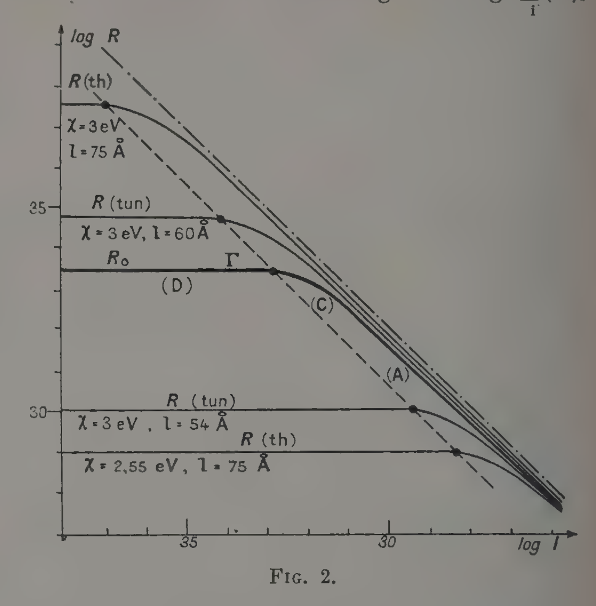



FIG. 2.

(*fig.* 3) dont la pente $|a|$ aux fortes intensités décroît avec l'écart-type $\sigma$ ($\log R_0$) ($R_0$ étant la résistance d'un contact quand $I \to 0$). Pour des valeurs convenables de $\sigma$ on peut obtenir une courbe analogue à une courbe expérimentale. On a d'ailleurs pu vérifier cela expérimentalement en étudiant la carac-

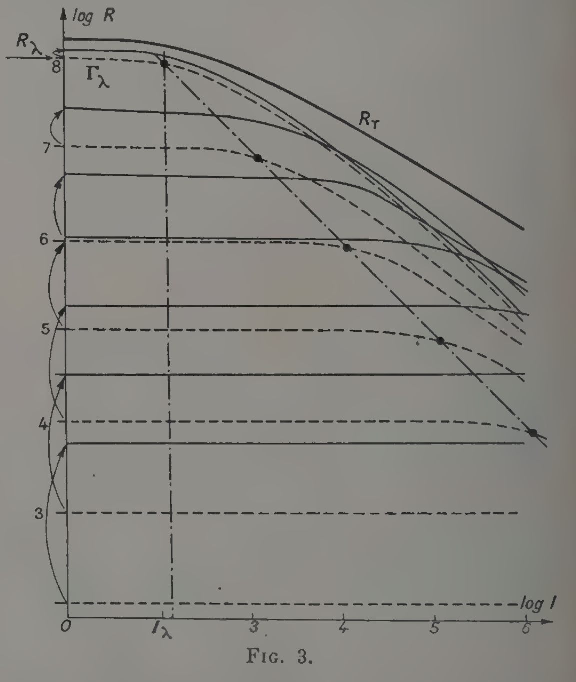



FIG. 3.

téristique d'un ensemble d'une quinzaine de cristaux redresseurs en série, convenablement choisis (voir plus haut).

b) *Comparaison des ordres de grandeurs des résistances.* Pour effectuer cette comparaison, j'ai construit à partir des calculs théoriques (*fig.* 4) un graphique donnant, pour chacun des deux effets, la valeur de log $R_0$ en fonction des deux paramètres $\chi$ et $l$. D'une façon plus précise, pour des valeurs de $\chi$ et de $l$ données, l'un des deux effets est prépondérant : celui pour lequel $R_0$ est le plus faible. C'est cette valeur de $R_0$ qui a été portée sur la figure 4, qui indique le domaine de prépondérance de chacun des deux effets. Pour comparer sommairement ces résultats aux résultats expérimentaux, on peut chercher à associer, à chaque lame étudiée, un contact imparfait unique. Admettons pour cela que le passage du courant n'utilise que le 1/100 de la surface de section droite, normale au courant, et que, le long d'une ligne de courant, la résistance totale $R_T$ est peu différente de la résistance $R_\lambda$ du contact le plus résistant (*fig.* 3). A une lame présentant une résistance superficielle de $10^9$ ohms/cm² correspond alors un contact unique ayant une résistance de 0,1 ohm par cm² de section droite. La figure 4 nous montre qu'on doit avoir alors $l < 30$ Å si on admet que le passage du courant se fait par effet tunnel, ou $\chi$ inférieur à quelques dixièmes d'$eV$. pour l'effet thermoélectronique.

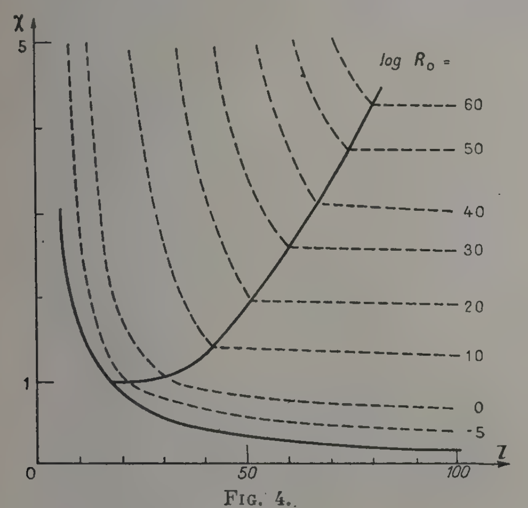



Fig. 4.

Or la résistance varie en général avec la température selon une loi de la forme $R = AT^2 e^{\xi_1/RT}$ qui est analogue à celle de l'effet thermoélectronique, ce qui conduit à des valeurs de $\chi$ très petites qui paraissent difficiles à interpréter. D'autre part ces couches présentent certains phénomènes qui les rapprochent des contacts rectifiants métal-semiconducteur (cycles d'hystérésis dans les caractéristiques courant-tension [13], effet de scintillation etc...). Ces phénomènes seraient difficilement explicables à partir de l'hypothèse des grains isolés.

Pour tenter de lever ces difficultés, j'ai été conduit à penser que l'on pouvait considérer que les grains constituant la couche mince étaient en réalité reliés entre eux par un tapis, plus ou moins continu, formé d'oxyde renfermant des atomes de métal isolés, des gaz adsorbés, des impuretés provenant du support, etc... et se comportant comme un semiconducteur riche en impuretés [2]. Le double contact constitué par deux grains voisins et le tapis intermédiaire se comporte alors comme deux contacts rectifiants en série, travaillant, l'un en sens direct, l'autre en sens inverse (*fig.* 5). La

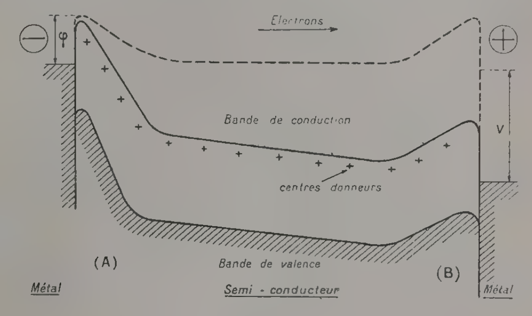



Fig. 5.

caractéristique log $R = f$ (log $I$) relative à l'ensemble sera analogue, pour les deux sens du courant, à la caractéristique inverse d'un contact unique métal-semiconducteur ayant un maximum de résistance peu prononcé ou même inexistant. Elle aura encore une forme analogue aux courbes relatives à l'effet tunnel et à l'effet thermoélectronique étudiées plus haut (*fig.* 2).

L'hypothèse de l'existance du tapis semiconducteur semble confirmée par les faits suivants :

*a*) La loi de variation de la résistance avec la température est encore la loi citée ci-dessus.

*b*) On peut avoir des valeurs très faibles pour la hauteur effective $\xi$ des barrières des contacts métal-semiconducteur ce qui permet de retrouver des valeurs de $R_0$ compatibles avec l'expérience.

*c*) On peut retrouver la forme des courbes expérimentales en composant en série un certain nombre de doubles contacts (les paramètres variables peuvent être $\xi$ ou la surface $S$ de la section droite du contact).

*d*) On démontre facilement que la pente $|a|$ de la courbe log $R_T$ résultante décroît quand la température $T$ augmente ce qui est confirmé par des expériences de N. Mostovetch et B. Vodar [8].

*e*) L'augmentation de la résistance pendant l'évolution spontanée de la lame peut s'expliquer par l'appauvrissement du tapis en atomes métalliques soit par oxydation, soit par migration de ces

atomes vers les gros grains. Cette migration peut être accélérée par l'application d'un champ électrique supplémentaire [14].

*f*) Les cycles d'hystérésis observés sur les caractéristiques courant-tension sont analogues aux cycles donnés par les caractéristiques inverses des contacts redresseurs [13].

*g*) L'étude de l'effet de scintillation apporte, comme nous allons le voir, une confirmation supplémentaire à cette hypothèse.

B. Effets de scintillation. — Des études expérimentales portant sur des substances diverses (noir de carbone, détecteurs à cristaux, lames métalliques minces) ont montré que si le corps étudié présente des écarts à la loi d'Ohm, on observe aussi des écarts importants à la « loi en $I^2$ ». Pour un contact redresseur $\overline{e_v^2}$ varie en gros avec $I$ comme $R_d^3$ ($R_d$ étant la résistance dynamique) sauf pour de forts courants inverses (domaine des résistances inverses décroissantes) où $\overline{e_v^2}$ varie plutôt comme $R_d^2$ (7). Pour les couches minces, j'ai également observé [6] des écarts simultanés aux deux lois mais la relation entre $\overline{e_v^2}$ et $R_d$ est plus difficile à établir. (Je reviendrai plus loin sur ce point.)

Les interprétations données jusqu'ici par divers auteurs pour l'effet de scintillation ne permettent pas une explication aisée de la relation mise en évidence par l'expérience entre les écarts à la loi d'Ohm et les écarts à la loi en $I^2$. J'ai été alors amené à faire l'hypothèse suivante :

L'effet de scintillation dans un contact métal-semiconducteur (comme dans une jonction *p-n*) est produit par *un courant de génération et de recombinaison i* qui traverse la barrière de potentiel et s'ajoute au courant thermoélectronique normal.

*Les fluctuations de i sont dues aux variations, au cours du temps, du nombre de centres actifs de génération et de recombinaison dans la barrière.*

Pour les contacts détecteurs, cette hypothèse permet de retrouver les résultats expérimentaux ci-dessus et, en particulier, dans le domaine des résistances inverses décroissantes, on peut montrer que $\overline{e_v^2}$ variecomme $R_d^k$ avec $k$ égal ou voisin de 2.

Pour les couches minces nous devons reprendre l'étude des associations de contacts en série. En attribuant à l'ensemble des contacts une f.e.m. de fluctuation $e(t)$ on a probablement une approximation suffisante en écrivant $\overline{e_v^2} = \sum_i (\overline{e_v^2})_i$ et, par suite de l'analogie entre les caractéristiques des contacts intergrains dans une lame et des contacts métal-semiconducteurs dans le domaine des résistances décroissantes, on peut prendre $(\overline{e_v^2})_i \sim (R_d^2)_i$.

J'ai construit pour diverses valeurs de $\sigma$ (log $R_0$), les réseaux des courbes suivantes (*fig.* 6-7 et 8).

$$\log R_m = \log \Sigma_i (R_m)_i$$
$$\log R_d = \log \Sigma_i (R_d)_i$$
$$y/3 = 1/3 \log \Sigma_i (R_d^3)_i$$

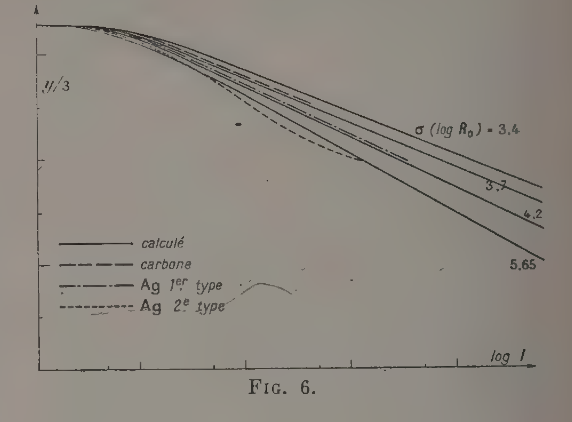



Fig. 6.

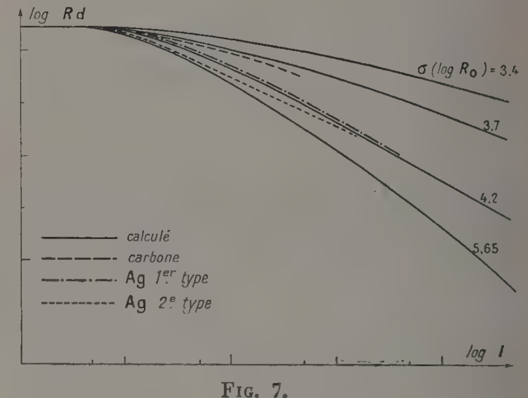



Fig. 7.

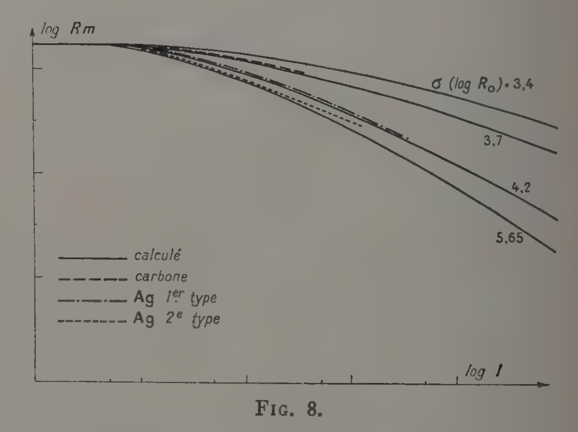



Fig. 8.

où $y$ représente les écarts à la loi en $I^2$ :

$$y = \log \overline{e_v^2} - 2 \log I.$$

Pour comparer ces résultats avec l'expérience, j'ai porté sur chaque réseau les courbes expérimentales correspondantes. S'il y a accord entre la

théorie et l'expérience, les courbes expérimentales doivent s'insérer régulièrement dans les réseaux théoriques et, pour une lame déterminée, les courbes log $R_m$, log $R_d$ et $y/3$ doivent donner par interpolation la même valeur de $\sigma$.

Certaines lames d'argent donnent une bonne vérification de la théorie. Il en est de même pour les couches minces de carbone étudiées antérieurement (6). Cependant quelques lames d'argent ont présenté des caractéristiques dont la forme diffère quelque peu de celle des courbes théoriques ; pour ces lames les trois réseaux ne conduisent plus à une même valeur de $\sigma$.

Les hypothèses avancées ci-dessus sur le mécanisme de la conductibilité dans les couches granulaires et celui de l'effet de scintillation sont, comme on le voit, vérifiées par de nombreux faits expérimentaux. Cependant s'il est probablement possible de généraliser directement les propriétés des contacts métal-semiconducteurs au cas des couches constituées par des grains de dimensions relativement importantes, des précautions doivent certainement être prises, comme cela a été montré dans la première partie, pour étendre ces hypothèses au cas de grains très fins.

---

## DISCUSSION

*M. Ribaud.* — Ne pourrait-on pas réduire la présence de l'oxydation en opérant sous un vide plus élevé ?

*M. Nifontoff.* — Oui. Il serait également intéressant d'essayer des métaux moins oxydables.

*M. Borel.* — L'utilisation par M. Nifontoff d'un « tapis » semi-conducteur entre les grains est séduisante en ce qui concerne l'explication des phénomènes de scintillations. — Par exemple, on peut comprendre par ce mécanisme la valeur importante du temps de corrélation, tel qu'il apparaît dans l'étude du spectre.

Un tel « tapis » semiconducteur existant dans les lames, peut ne pas se manifester au diffractographe électronique, s'il est très mince. Cependant, dans mes observations, il m'est arrivé de constater la présence d'anneaux de diffraction n'appartenant pas à la structure du métal déposé et qui pourraient éventuellement s'expliquer par le « tapis ».

*M. Van Itterbeek.* — Certaines mesures relatives à la supraconductivité, faites sur des couches granulaires d'étain, pourraient s'expliquer en faisant appel au modèle du tapis. C'est le même cas pour les expériences faites sous la direction de M. Mott à Bristol, sur des couches d'argent. En laissant adsorber de l'oxygène, la résistance électrique devient infinie. En faisant le vide, la lame reprend la valeur qu'elle possédait avant, le phénomène étant complètement réversible.

*M. Savornin.* — L'existence du « tapis » semiconducteur est susceptible d'interpréter certaines anomalies du pouvoir thermoélectrique de lames minces comme nous le montrerons dans notre prochaine communication. Il y a là un argument de plus à ajouter en faveur du « tapis ».

*M. Vodar.* — Il me semble que le schéma du tapis convient surtout aux couches de métaux granulant facilement, comme c'est d'ailleurs le cas de l'argent. — Les couches minces de métaux réfractaires paraissent avoir des grains très fins et serrés.

*M. Nifontoff.* — En effet, comme je viens de le dire, ce schéma se rapporte au cas de couches constituées par des grains relativement gros. L'étude est à reprendre pour le cas de grains très fins.

*M. Sondheimer.* — Je voudrais demander si, en calculant l'effet du tunnel, vous supposez que la température soit zéro. — Il me semble, en plus, qu'on ne peut pas distinguer strictement entre l'effet tunnel et l'effet thermoélectronique, et que tous les deux doivent être traités ensemble.

*M. Nifontoff.* — Les deux effets se produisent effectivement en même temps à travers la barrière, mais ce ne sont pas les électrons ayant les mêmes niveaux énergétiques qui y participent. Pour l'effet thermoélectronique, il faut tenir compte de tous les électrons dont l'énergie est *supérieure à la hauteur effective* de la barrière et l'effet est surtout important *près du sommet* de celle-ci, pour l'effet tunnel il faut tenir compte de tous les électrons qui *traversent* la barrière et l'effet est surtout important au *voisinage du niveau de Fermi* de l'électrode négative. L'effet tunnel a été d'abord étudié au zéro degré absolu, puis on a tenu compte de la température en introduisant un terme correctif selon Houston (*Phys. Rev.*, 1929, **33**, 361). Cette correction est d'ailleurs peu importante étant donné que (du moins aux températures habituelles) l'effet de la température modifie peu la distribution électronique au voisinage du niveau de Fermi.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Blanc-Lapierre (A.) et Perrot (M.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 563.
[2] Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1870.
[3] Gorter (C. J.), 79e Congrès des Soc. Sav., Alger, 1954.
[4] Blanc-Lapierre (A.), Publ. Inst. Statist. (Paris), 1953, **II**, **3**, 1.

[5] Perrot (M.) et Lavergne (R.), *Arch. orig. du C. N. R. S.*, 1951, n° 321.
Blanc-Lapierre (A.), Perrot (M.) et Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 141 et 241.
[6] Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1755.
[7] Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1117 ; *Onde électrique*, 1953, **33**, 58.
[8] Mostovetch (N.) et Vodar (B.), *Semiconducting Materials.*, K. Henisch, London, 1951, 260.
Mostovetch (N.), *Ann. Physique*, 1953, **8**, 61.
[9] Blanc-Lapierre (A.), Perrot (M.) et David (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1133.
[10] Perrot (M.) et David (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1641.
[11] Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1538 et 2486 ; 1953, **237**, 24.
Nifontoff (N) et Perrot (M.), 1953, **237**, 228.
[12] Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1200.
[13] Nifontoff (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 31.
[14] Perrot (M.) et David (J. P.), *R. C. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1753.

---

# ÉTUDE DE LA CONDUCTION ÉLECTRIQUE DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES EN HAUTE FRÉQUENCE

Par Mlle OFFRET et M. B. VODAR,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue (S.-et-O.) (France).

**Summary.** — The electrical resistance of thin films evaporated on glass decreases with increasing frequencies ; the variation is more important at very low temperatures. This effect is accounted for the existence of capacities between aggregates.

This measures at high frequencies can give informations about metallic conduction within grains, while measurements with direct current inform about the work fonction of electrons.

Pour essayer d'expliquer la conduction en courant continu dans les couches métalliques minces on a fait intervenir la résistance des barrières intergranulaires (ou interatomiques) [1], [2], [3], [4], [5]. Mais le rôle exact joué par ces barrières est encore sujet à discussion.

D'autre part, les semi-conducteurs complexes ont une dispersion de la constante diélectrique et de la conductivité, dispersion qui a été attribuée aux capacités intergranulaires et qu'on appelle parfois effet Maxwell-Wagner [6], [7].

Pour les couches photoconductrices moyennement minces de semiconducteurs tels que PbS, Chasmar [8] a montré que la conductivité croît avec la fréquence et a expliqué cette observation par le court-circuit capacitif des résistances intergranulaires. Rittner et Grace [9] ont indiqué le rôle de la capacité répartie (capacité d'une ligne repliée sur elle-même) qui intervient fortement pour diminuer la résistance apparente mesurée et ils ont estimé l'action de cette capacité selon la théorie de Howe ; Humphrey, Lummis et Scanlon [10] pour les films de Pbs et Te concluent qu'il faut que les capacités intergranulaires interviennent quand même dans les propriétés en HF de certains films. Broudy et Levinstein [11] modifient la théorie de Howe et étudient non seulement des semiconducteurs mais aussi des films métalliques. Leur conclusion est que la théorie de Howe remaniée suffit à expliquer les propriétés HF des films normaux c'est-à-dire parfaitement uniformes ; les films macroscopiquement non uniformes présentent des capacités réparties supplémentaires donnant une variation plus rapide de la résistance avec la fréquence ; selon ces auteurs, il n'est pas nécessaire de faire intervenir les capacités intergranulaires dans l'interprétation de leurs résultats. L'effet des capacités intergranulaires des films minces n'est autre que l'effet Maxwell-Wagner des semiconducteurs complexes bien que les auteurs ci-dessus ne le désignent pas sous ce nom.

Nos recherches commencées en 1953 ont abouti à quelques résultats préliminaires [12] se rapportant uniquement à nos résistances habituelles (couche de platine évaporée sous vide sur un bâtonnet de verre de 3 mm de diamètre, bâtonnet qui est ensuite scellé sous vide dans une petite enveloppe de verre ; largeur du dépôt : 1 mm, longueur variant de 1 cm à quelques cm.). La plupart des mesures ont été faites à 1 Mhz et à 30 Mhz à l'aide d'un Conductance meter Boonton qui est spécialement prévu pour la détermination des conductances faibles ; la méthode est une méthode de substitution (après avoir établi la résonance on remplace la résistance inconnue par une résistance étalonnée). On a également utilisé un pont en double T General Radio jusqu'à 10 Mhz pour les résistances pas trop élevées. Quelques mesures ont été faites (à température normale seulement) sur le Qmètre Boonton jusqu'à 200 Mhz. Les valeurs données représentent la partie résistive de l'impédance du conducteur. Pour les mesures aux basses températures on a tenu compte de l'impédance de la ligne coaxiale de connection qui pouvait avoir jusqu'à 20 cm de long ; toutefois ces corrections sont assez incertaines. Mais elle sont négligeables à 1 Mhz de sorte que les résultats relatifs à cette fréquence ou aux fréquences inférieures sont précis. Pour les mesures aux basses températures, la résistance dans son ampoule vidée était simplement plongée dans un vase de Dewar. Des précautions ont été prises pour éviter l'humidité ou le givre sur les connections. Les pertes HF dans le verre interviennent également [13] ; l'emploi d'ampoules en quartz serait préférable ; la résistance équivalente des ampoules et du bâtonnet support en verre est de l'ordre de $10^{10}$ ohms à 1 Mhz à température ordinaire (verre M0). On est surtout limité par l'humidité adsorbée sur le verre à température ordinaire ou par les pertes dans les lignes pour les mesures à basse température. Pour les résistances auxquelles nous nous sommes limités, l'erreur totale à 1 Mhz ne dépasse pas $\pm$ 10 %.

Un exemple des résultats est représenté figure 1. Dans cet exemple on voit que non seulement la résistance $R$ est diminuée mais que le signe même

du coefficient de température a changé en HF et est devenu positif.

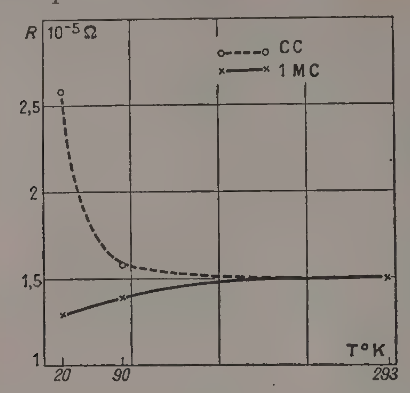



Fig. 1.
$R = f(T)$. Résistance en platine sur support pyrex.

Sur les figures suivantes on a porté en pointillé la variation de $R$ due aux capacités réparties d'un film uniforme basée sur les courbes de Levinstein

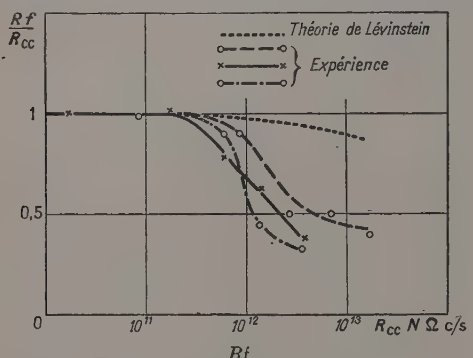



Fig. 2. — $\frac{R_f}{R_{cc}} = f(R_{cc} . N)$.
Résistance en platine sur support Mo $T = 293°$ K.

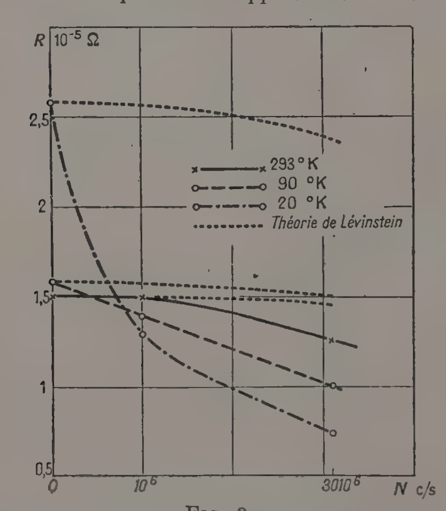



Fig. 3.
$R = f(N)$. Résistance A en platine sur support pyrex.

(effet Howe remanié). On voit que cet effet reste généralement nettement inférieur aux variations observées, surtout aux basses températures. D'autre part en première approximation les courbes expérimentales ne changent pas beaucoup avec le spécimen de résistance étudié ni avec sa longueur.

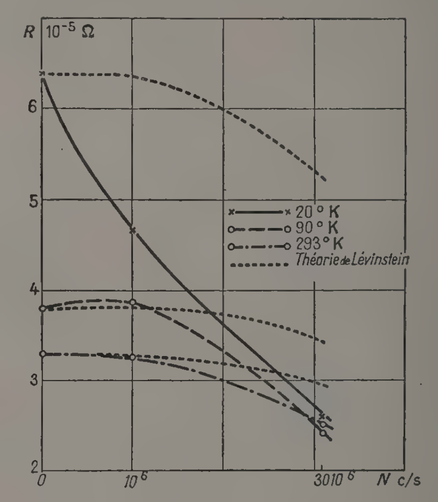



Fig. 4.
294 $M$ $R = f(N)$. Résistance en platine sur support verre Mo.

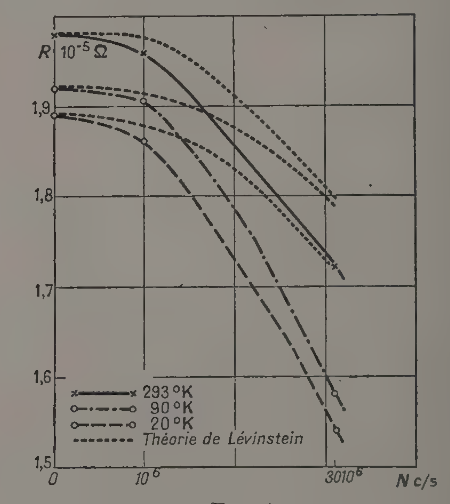



Fig. 5.
193 $M$ $R = f(N)$. Résistance en platine sur support verre Mo.

L'effet de non uniformité macroscopique fortuite des couches ne paraît donc pas être l'élément déterminant ; d'ailleurs d'autres études antérieures [1] sur les mêmes types de couches avaient montré que de telles non uniformités sur des couches évaporées dans des conditions géométriques convenables ne jouent pas un rôle important (par exemple, on obtient la même énergie d'activation en CC quelle que soit la longueur de la couche et la direction suivant laquelle on mesure la conduction

et des discontinuités dans la pente de log $R(1/T)$ se manifestent dans les rares cas où la couche comporte des régions de nature différentes). D'ailleurs dans la référence [11] on constate sans l'expliquer le fait que les variations en fonction de la fréquence, de la résistance des films dits « anormaux » ou « non uniformes » ne dépendent pas beaucoup de leur forme géométrique. L'effet dû aux capacités réparties (Howe) est représentable par une courbe universelle $R_N R_{cc}$ en fonction de $R$ cc$N$, $N$ étant la fréquence dans cette représentation la variation est assez lente en fonction de $N$.

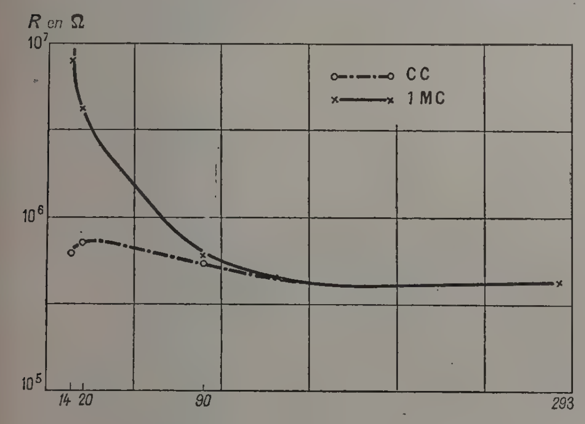



FIG. 6.
$R = f(T)$. Résistance 90a en platine sur support verre Mo.

Par contre, l'effet Maxwell-Wagner est représentable par des relations analogues mathématiquement aux formules de dispersion de Debye, soit selon [6]

$$\rho_N = \rho^\infty + \frac{\rho^0 - \rho^\infty}{1 + \tau^2 \omega^2}$$

pour la résistivité série $\rho_N$ de particules conductrices ($\rho_2$ épaisseur 1 séparées par des barrières $\rho_1$ épaisseur $\chi$) peu conductrices. Si $\chi \rho_1 \gg \rho_2$ on a :

$$\tau \# (\rho_2 \rho_1/\chi)^{1/2} \times \varepsilon$$

dans le cas où les constantes diélectriques $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$ sont égales : $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$.

On voit sur ces expressions extrêmement simplifiées que $\tau$ croît quand $\rho_1$ croît c'est-à-dire quand la température décroît. L'effet Maxwell-Wagner doit donc devenir plus important aux basses températures si l'on admet que $\rho_1$ est une résistance déterminée par l'excitation thermique des électrons au-dessus des barrières intergranulaires. On constate en outre que cet effet doit croître rapidement avec la fréquence dans une certaine gamme de fréquences, contrairement à l'effet Howe.

Sur les courbes présentées on constate en effet que la variation avec la fréquence est la plus importante à la température du point triple de $H_2$. Pour mettre nettement en évidence l'effet Maxwell-Wagner dans les couches métalliques minces, il semble qu'il faut opérer soit à fréquence très élevée, soit à très basse température. Il se peut que les fréquences de la référence [11] n'aient pas été suffisantes, les mesures ayant été limitées à la températures ordinaire.

Aux fréquences suffisamment élevées on peut espérer atteindre un palier correspondant à la mise en court-circuit des résistances intergranulaires (valeur de $\rho_\infty \# \rho_2$ avec les hypothèses ci-dessus). Un tel palier a déjà été atteint pour les semiconducteurs complexes massifs [7]. Dans les couches métalliques minces la valeur ainsi obtenue pour $\rho_2$ serait d'un grand intérêt théorique car elle donnerait des renseignements directs sur la conduction dans un cristal métallique soit très mince soit même composé d'un très petit nombre d'atomes (cristal petit dans toutes ses dimensions).

Si aucune énergie d'activation n'est nécessaire pour la propagation des électrons à l'intérieur d'un agrégat de la couche, la variation avec la température de $\rho_2$ devrait être celle des métaux corrigés selon Sondheimer, des facteurs dus à la limitation du libre parcours. Mais l'agrégat monocristallin très mince ou très petit peut présenter une énergie d'activation due, soit au fait que la conduction est limitée à deux dimensions, soit au fait qu'il contient un petit nombre d'atomes (niveaux ne formant pas encore une bande continue) ; dans ce cas, les mesures en haute fréquence donneraient des renseignements sur cette énergie d'activation intragranulaire intéressant directement la théorie de la conduction métallique, alors que la conductibilité en courant continu des couches granulaires très minces est plutôt en relation avec le travail de sortie des électrons des métaux.

---

## DISCUSSION

*M. Vodar.* — Il est intéressant de mesurer les pertes. Cette méthode peut donner un autre moyen pour obtenir l'énergie d'activation comme le fait M. Freymann en ce moment dans les solides massifs. Mais il est très difficile de réduire les pertes parasites ; il faut travailler sur du quartz.

*M. Blanc-Lapierre.* — Comment avez-vous mesuré la résistance ?

*M. Vodar.* — Avec un conductancemètre, par la méthode de substitution.

*M. Nifontoff.* — Est-ce que vous pensez que cette méthode peut mener à la mesure des capacités intergrains, ce qui serait intéressant ?

*M. Vodar.* — C'est probable.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mostovetch (N.) et Vodar (B.), *Semiconducting Materials*, p. 260. Édit. H. K. Henisch, Butterworths Publ.
[2] Mostovetch (N.), *Ann. Physique*, Paris, **8**, 61.
[3] Feldman (Ch.), *Ann. Physique*, Paris (sous presse).
[4] Travaux de Blanc-Lapierre, Perrot (M.), et collaborateurs.
[5] Travaux de Van Itterbeek et collaborateurs.
[6] Koops (E. G.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 121.
[7] Kamiyoshi (K.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 374.
[8] Chasmar (R. P.), *Nature*, 1948, **161**, 281.
[9] Rittner (E. S.) et Grace (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 955.
[10] Humphrey (J. N.), Lummis (F. L.) et Scanlon (W. W.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 111.
[11] Broudy (R.) et Levinstein (H.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 285 et 290.
[12] Offret (M^lle^ S.), et Vodar (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1027.
[13] Voir par ex. Stanworth (J. E.), *Physical Properties of Glass*, p. 137. Clarendon Press, Oxford, 1950.

---

# MESURES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES DE COUCHES MINCES A BASSE TEMPÉRATURE

Par A. VAN ITTERBEEK,

Instituut voor lage temperaturen en technische physica, Leuven, Belgique.

**Summary.** — A brief report is given of our earlier measurements on the electrical and magnetic properties of nickel — and ironfilms at low temperatures. So are briefly discussed the dependency of the resistance on the current together with the change of the resistance under the influence of a longitudinal magnetic field (parallel to the current). From these measurements we determined the coercive force and its variation with temperature.

We also discuss our earlier measurements on the superconductivity of tin film obtained by cathodic sputtering. The essential properties of these films are :

1) the transmition temperature is higher than for bulk tin. ;

2) the values for the magnetic threshold field ($H_c$) are much higher than for bulk material. The same can be said from the critical value of the current density $i_c$ Silsbee rule can not be considered as valid for the relation between $H_c$ and $i_c$.

3) By increasing the current, the form of the transition curve changes. The curves become more sharp by increasing the current.

4) A large difference is found between the value of $H_c$ — transversal parallel to the film and $H_c$ — transversal perpendicular.

New measurements have now been done on nickel — and tin films condensed in vacuum ($10^{-6}$mm Hg). For some of our tin films the support was kept at a temperature of liquid air during the condensation. A special technique is described for the manipulation of those films. The tin film condensed at room temperature have the same transition temperature as the bulk metal, while the cooled film have a transition temperature which is much higher. We specially investigated the ratio between the transversal parallel threshold field and the transversal perpendicula one. A strong variation is found for this ratio as a function of temperature. This can be explained by considering the anisotropy of tin crystals. Also for our nickel film we measured now in the two field directions. Also we found a large difference, which can be explained by considering the anisotropy factor for nickel crystals and by supposing that the films are formed of crystals with the (110) plane parallel to the plane of the film.

1. **Introduction.** — Dans le courant des dernières années nous avons étudié, en ce qui concerne les propriétés physiques des couches minces les trois problèmes suivants :

1° la variation à basses températures de la résistance électrique des couches en fonction du courant ;

2° la supraconductibilité des couches d'étain ;

3° les propriétés ferromagnétiques de couches en nickel et en fer.

2. **Propriétés électriques et magnétiques de couches ferromagnétiques.** — Nous allons donner en premier lieu un aperçu des résultats principaux auxquels nous étions arrivés et qui ont déjà fait l'objet de publications antérieures (1). Après, nous décrirons nos expériences récentes.

De même que d'autres chercheurs, entre autres Vodar et collaborateurs [2], nous avions trouvé pour les couches métalliques minces telles que le nickel, le fer, l'étain, le niobium, etc., une forte diminution de la résistance électrique quand le courant augmente. Ce phénomène devient d'autant plus prononcé qu'on travaille à très basses températures et pour des couches possédant un coefficient de température négatif. Dans les figures 1, 2 et 3 sont indiqués des résultats obtenus pour des couches en fer, en nickel, et en étain.

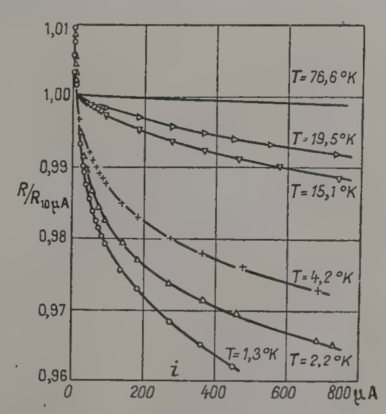



FIG. 1. — Relation entre la résistance et l'intensité dn courant. Film de fer déposé par évaporation.

On sait que l'explication de ce phénomène fut donnée indépendamment par Mostovetch et Vodar [3] et par Gorter [4]. Ces chercheurs supposent que le phénomène serait dû à un effet Schottky pour le passage des électrons entre les petits grains constituant la couche. Aux très basses

températures l'énergie d'activation pour ce passage serait comparable à la valeur de $kT$.

Après ces premières recherches nous sommes passés à l'étude des propriétés magnétiques des couches en fer et en nickel.

Leur magnétisme fut étudié d'une manière indirecte en observant la variation de la résistance électrique en fonction du champ et de la température. On obtient de la sorte des figures d'hystérésis, dont les figures 4 et 5 sont des exemples.

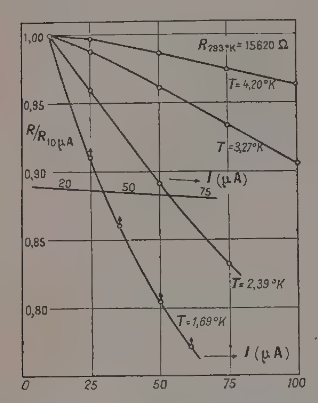



Fig. 2. — ⊙ sans champ magnétique. Δ champ magnétique de 5 000 Oe.

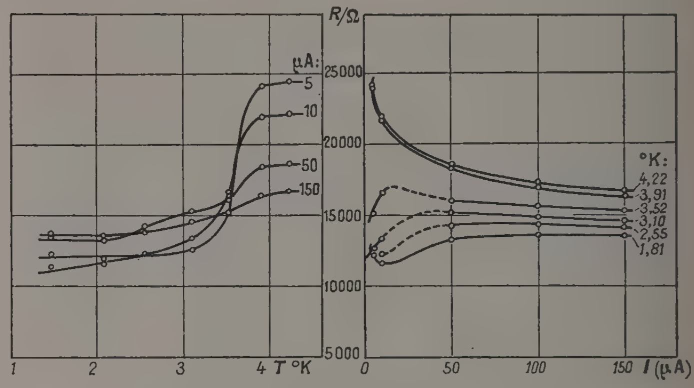



Fig. 3. — Couche mince d'étain $R = 13\,000\ \Omega$.

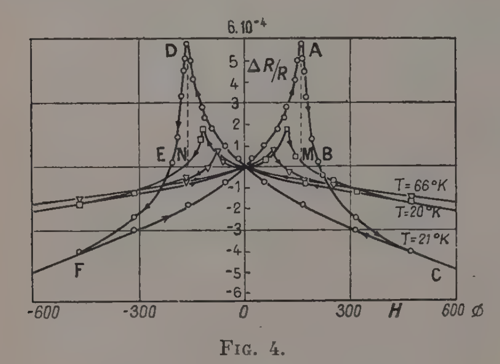



Fig. 4.

Fig. 5. — $\Delta R/R$ en fonction de $H$ pour des couches minces.

On observe qu'à partir de ces courbes on peut déterminer en premier lieu la valeur du champ coercitif et sa variation en fonction de la température. En outre on peut déterminer la valeur pour $\Delta R/R$ correspondant à la saturation et au magnétisme rémanent.

Dans la figure 6 est représentée la variation de $H_c$ en fonction de la température.

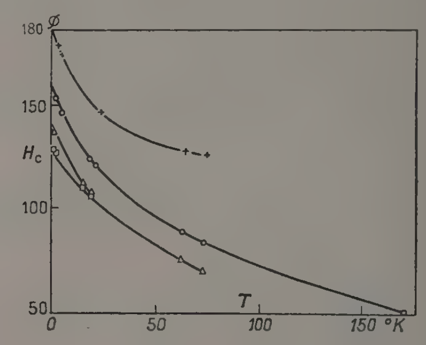



Fig. 6. — $H_c$ en fonction de $T$ pour différentes lames.

Toutes ces mesures furent faites dans une direction du champ parallèle à la surface du dépôt (champ longitudinal). Signalons finalement que la plupart de ces couches furent obtenues par projection cathodique. Dans nos nouvelles mesures nous sommes passés à la méthode d'évaporation.

3. **Mesures sur la supraconductibilité de l'étain.** — Depuis la découverte de la supraconductibilité des métaux on continue à s'intéresser à ce phénomène remarquable dont on n'est pas encore parvenu à donner une théorie satisfaisante.

Une des propriétés caractéristiques d'un métal à l'état supraconducteur est que le courant circule à la surface en remarquant cependant que ce courant s'étend sur une certaine profondeur. On a trouvé que cette profondeur serait pour l'étain de l'ordre de $5.10^{-6}$ cm. On peut donc s'attendre à des particularités lorsqu'on a à faire à une couche mince

dont l'épaiseur est égale ou inférieure à cette valeur critique.

L'état supraconducteur peut-être détruit en faisant passer à travers le métal un courant ou en faisant agir un champ magnétique sur le supraconducteur dont les intensités dépassent respectivement des valeurs critiques $i_c$ (densité) et $H_c$. Pour des valeurs supérieures à ces valeurs critiques, l'état supraconducteur disparaît. On a trouvé également que les valeurs de $i_c$ et $H_c$ varient fortement avec la température. On s'est demandé en premier lieu si pour les couches minces les valeurs de $i_c$ et $H_c$ ne dépendent pas de l'épaisseur. Appleyard et consorts [5] furent les premiers à déterminer les valeurs de $H_c$ en fonction de l'épaisseur pour le mercure. Pour cela ils ont déposé du mercure sur un support refroidi au moyen d'hélium liquide et ont déterminé les valeurs de $H_c$ dans un champ longitudinal (température de transition pour le mercure $T_c = 4{,}12^\circ$ abs.) pour différentes épaisseurs des couches. Les épaisseurs des couches furent déterminées par pesées. Ils ont observé une très grande variation de $H_c$ en fonction de l'épaisseur et ces valeurs sont très supérieures à celles obtenues pour le métal massif. Pendant ces expériences la couche était gardée sous vide et n'était refroidie que par contact. Ceci fait que des mesures n'ont pas pu être faites sur $i_c$, autrement on obtiendrait pour les grandes résistances un échauffement. Shalnikow [6] a passé outre à cette difficulté expérimentale et en utilisant la même technique qu'Appleyard et consorts il a déterminé la valeur de $i_c$ en fonction de la température.

On s'est aussi demandé si pour les couches minces la température de transition est la même que pour le métal massif. A l'état massif on a trouvé pour l'étain, le mercure et l'indium les températures de transition suivantes : Sn (3,71° abs), Hg (4,12° abs.) et In (3,37° abs.). Dans les mesures d'Appleyard et consorts on trouvait déjà une indication que la température de transition des couches serait supérieure à celle du métal massif. Plus tard Shalnikow [7] et Bückel et Hilsch [8] ont trouvé pour l'étain des températures de transition qui dépassent de quelques dixièmes de degré celle du métal massif. Bückel et Hilsch [9] ont trouvé que pour l'aluminium la température de transition est multipliée avec un facteur 2.26. Pour le gallium la température de transition passe de 1,07° abs. à 1,4° abs. Dans toutes ces expériences les résistances furent obtenues par condensation aux températures de l'hélium liquide. Zavaritskii [10] a trouvé pour l'étain et le thallium condensés à 2° abs. les températures de transition suivantes : Sn : 4,6° abs. ; Tl : 2,9° abs. au lieu de température normale : 3,71° abs. et 2,38° abs.

Bückel et Hilsch [11] ont trouvé que le bismuth, qui à l'état massif n'est pas supraconducteur, le devient quand on le condense aux températures de l'hélium liquide. Ceci a été confirmé par Zavaritskii [12] qui a trouvé pour le bismuth condensé à 4,2° abs. une température de transition variant entre 5,8° et 6° abs.

Nous autres [13] avons également trouvé pour des résistances d'étain déposées par évaporation cathodique à la température ordinaire des points de transition sensiblement plus élevés que pour l'étain massif (voir tableau I).

TABLEAU I

Température de transition pour des résistances en étain condensé a la température ordinaire

| N° Couches | $R\Omega$ Temp. ordinaire | $R\Omega$ Air liquide | $R\Omega$ $T$ 4,2° abs. | $R\Omega$ résiduelle | Temp. de transition $T_c$° K | Largeur de la région de transition | Méthode de condensation | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1 | 13 000 | 18 000 | 24 000 (1) | 10 000 (1) | 3,60 | 1° | Évaporation | A. Van Itterbeek, |
| 2 | 1 700 | 1 900 | 2 120 (1) | 100 | 3,92 | 0,50 | cathodique | L. Greve et L. Van Ger- |
| 3 | 255 | — | 242 | 0 | 3,82 | < 0,1 | (atmo- | ven ; Proc. Kon. Vl. |
| 4 | 131 | — | 109 | 0 | 3,91 | < 0,1 | sphère | Acad. Belgium (en |
| 5 | 123 | — | 87 | 0 | 4.02 | < 0,1 | d'argon) | anglais) (1952 : n° 7). |
| 6 | 20,5 | — | 8,5 | 0 | 4,05 | < 0,1 | | A. Van Itterbeek, L. De |
| 7 | 5,7 | — | 2,2 | 0 | 4,00 | < 0,1 | | Grève, L. Van Ger- |
| 8 | 116 | 104 | 87,8 | 0 | 3,82 | < 0,1 | | ven et J. Schepers, *Nature*, 1953, **171**, 834. |

(1) Dépend du courant employé.

Les couches indiquées dans le tableau I furent obtenues par pulvérisation cathodique dans une atmosphère d'argon sur des lamelles en pyrex. Un des appareils utilisés pour la formation des couches ainsi que pour leur transport et le montage dans le cryostat est représenté dans les figures 7, 8 et 9.

Pour la description de cette technique nous référons à une de nos publications précédentes [14].

On s'aperçoit que la technique utilisée par nous pour étudier les couches aux basses températures est essentiellement différente de celle utilisée par les autres chercheurs. Dans nos expériences la couche plonge directement dans l'hélium liquide, de sorte que tout échauffement par le courant est exclu.

On voit que les couches n$^{os}$ 1 et 2 possèdent un coefficient de température négatif. Dans les figures 3 et 10 nous avons indiqué leur comportement aux températures de l'hélium liquide. On voit que leur comportement est très remarquable. On observe en premier lieu une forte diminution de la résistance quand le courant augmente. Phénomène qui se manifeste également pour les couches composées de grains. Pour les autres résistances (par exemple les couches n$^{os}$ 3 et 4, figure 11 et 12) on voit déjà apparaître le phénomène normal de la supraconductibilité. Il est à remarquer la grande variation brusque dans la valeur de la résistance en passant la température de transition.

Pour les résistances obtenues par évaporation cathodique nous avons observé deux autres phénomènes remarquables. Le premier nous est apparu lors des mesures sur la perturbation de la supraconductibilité par un champ magnétique [15]. Comme nous l'avons signalé ci-devant, l'état supraconducteur peut être perturbé soit au moyen d'un courant de densité critique $i_c$ ou d'un champ magnétique de valeur $H_c$. D'après la règle de Silsbee on aurait que pour un métal massif le champ $H_c$ correspondrait exactement à celui qui serait produit par le courant $i_c$. Or d'après la théorie de London cette relation ne serait pas aussi simple pour les couches. Notre but a été de faire des mesures combinées en variant simultanément la

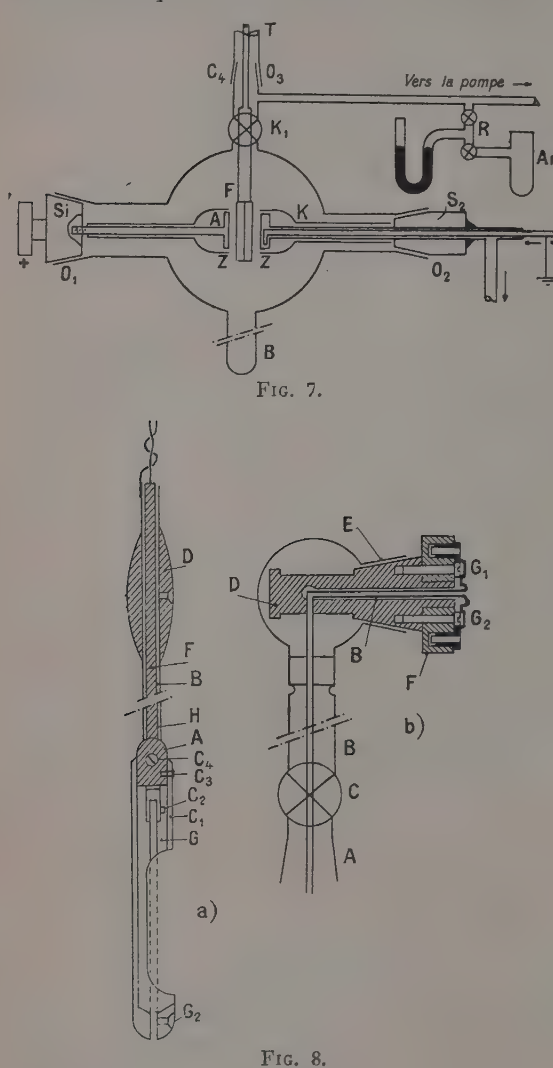



Fig. 7.

Fig. 8.

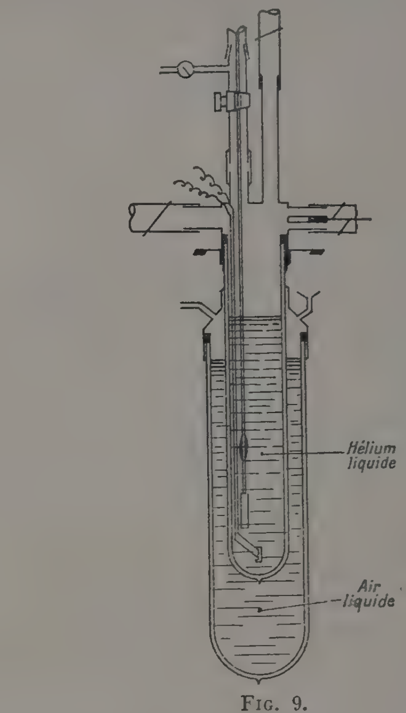



Fig. 9.

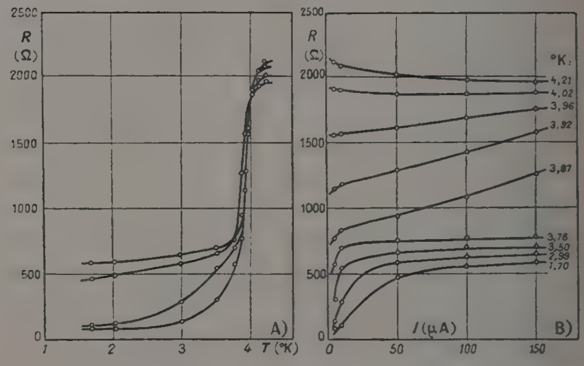



Fig. 10. — A) Film N° 2. $R$ en fonction de la température pour des intensités différentes.
B) Film. N° 2. $R$ en fonction de l'intensité à température constante.

densité du courant et le champ. De la sorte on peut déterminer la valeur du courant qui permet de compenser la variation du champ. Nous n'avons pas pu mener à bien ces expériences, par suite de l'apparition d'une difficulté inattendue. D'après les figures 13 et 14 on observe que quand on augmente le courant les courbes de transition changent de forme et deviennent plus aiguës. En outre on observe que quand on calcule la valeur du champ magnétique correspondant à la valeur de la densité du courant, on trouve un tout autre ordre de grandeur que pour la valeur du champ déterminé directement.

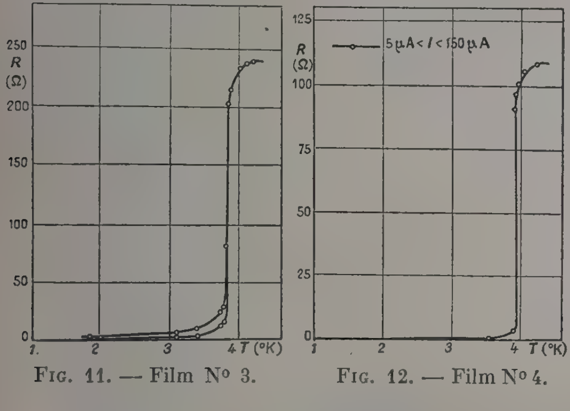



FIG. 11. — Film N° 3. FIG. 12. — Film N° 4.

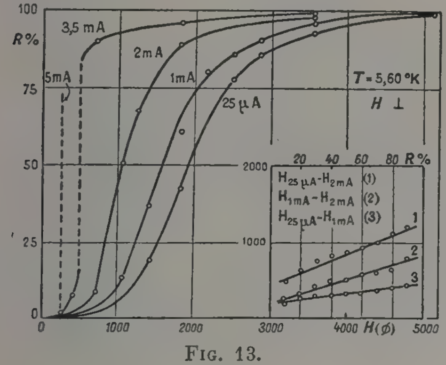



FIG. 13.

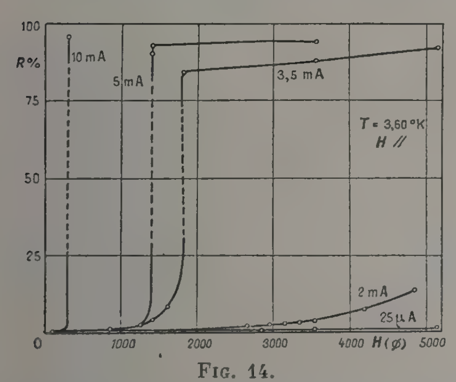



FIG. 14.

L'explication du changement de la courbe de transition en augmentant l'intensité du courant peut se comprendre si on admet que les couches ne seraient pas homogènes mais composées de régions ou de particules de dimensions différentes. A chaque région ou particule de dimension déterminée correspondrait une valeur déterminée de la densité critique $i_c$. La valeur de $i_c$ étant d'autant plus grande que la région est plus mince. En augmentant cette densité on éliminerait successivement la supraconductibilité dans les différents grains. Pour une densité suffisamment grande du courant il ne resterait plus que les petits cristaux.

Le deuxième phénomène que nous avons observé se rapporte à la perturbation de la supraconductibilité par le champ magnétique. Nous avons trouvé une très grande différence pour la valeur critique du champ lorsque celui-ci est perpendiculaire ou parallèle (voir *fig.* 13-14) à la lame. Le même phénomène a été observé par Zavaritskii [16]. Le rapport entre les valeurs du champ parallèle et normal varie entre 1,3 et 6. Pour les lames obtenues par projection cathodique, ce rapport est plus grand que pour les couches condensées dans le vide. Zavaritskii a trouvé des valeurs de 6 000 œrsted à 25 pour des couches condensées à 2° abs.

**4. Nouvelles mesures.** — Durant les deux dernières années nous avons fait plusieurs autres mesures, dont les résultats ne furent pas publiés jusqu'ici. Signalons en premier lieu que notre technique employée pour la formation des couches a subi quelques modifications. Toutes nos couches

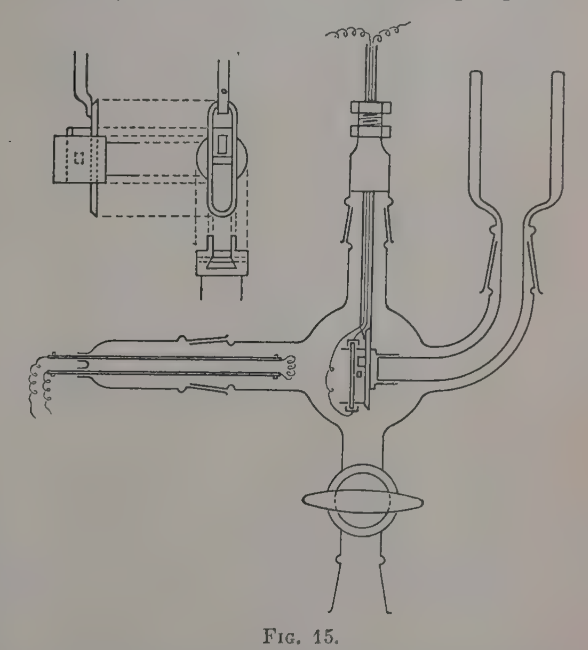


FIG. 15.

sont maintenant obtenues par condensation dans le vide. Une technique spéciale fut mise au point [17] afin de pouvoir condenser les couches sur un support refroidi au moyen d'air liquide, et de le transporter ainsi jusqu'au cryostat rempli d'hydrogène ou d'hélium liquide sans laisser réchauffer la couche. Le montage employé dans ce but est représenté dans la figure 15.

Pour la description du mode d'opération nous référons à la publication citée ci-dessus.

La plus grande partie de nos nouvelles mesures se rapporte encore à l'étude de la superconductibilité de couches d'étain. Quelques mesures furent faites sur l'indium et sur le bismuth. Des nouvelles mesures furent également faites sur les propriétés magnétiques du nickel.

I. Mesures sur la supraconductibilité de l'étain. — Les couches sont formées sur des supports non refroidis ou refroidis au moyen d'air liquide. L'évaporation se fait à partir de granulés d'étain, spectrographiquement pur et fourni par la firme bien connue Johnson Matthey de Londres. Un granulé d'étain est placé dans un petit panier en forme conique et fait au moyen d'un fil en tungstène, de diamètre 0,5 mm. Le fil est chauffé au moyen d'un courant réglable d'environ 8 ampères. Le vide est de l'ordre de $10^{-6}$ mm Hg et est mesuré au moyen d'une jauge Philips du type dit de Penning.

Pour les couches condensées de cette façon nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Pour les couches condensées à basses températures (air liquide) nous avons trouvé des températures de transition plus élevées que pour le métal massif. Au contraire, pour les couches faites à température ordinaire il n'y a pas de différence avec le métal massif.

A partir de la résistance n° 12 le système de refroidissement du support fut perfectionné, de sorte que sa température pendant la formation de la couche était 90° abs. au lieu de 130° abs.

Nous avons constaté que les courbes de transition pour les résistances faites aux basses températures sont plus discontinues que pour les couches condensées à température ordinaire (voir *fig.* 16, résistance n° 9).

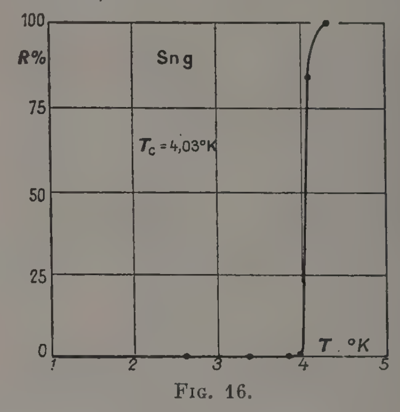



Fig. 16.

Finalement on observe que les résistances résiduelles (résistance correspondant au point d'ébullition de l'hélium liquide) ne se reproduisent pas toujours. Cependant une fois la supraconductibilité apparue la résistance est tombée à zéro.

TABLEAU II

| N° couche | $R\Omega$ 300° abs. | $R\Omega$ 4,2° abs. | $T_c$ °abs. | Largeur région de transition | Mode de condensation |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 13,8 | 6,4 | 4,03 | $< 0.1°$ | Support refroidi (130° abs.) |
| 10 | 10,0 | 4,8 | 3,92 | $< 0.1°$ | » » » |
| 11 | 23,7 | 2,0 | 4,24 | $< 0.1$ | » » » |
| 12 | 193 | 40,0 | 4,17 | $< 0,1$ | » » (90° abs.) |
| 13 | 116 | 12,2 | 3,84 | $< 0,1$ | » » » |
| 14 | 426 | 356,6 | 4,02 | $< 0,1$ | » » » |
| 15 | 92 | 69,5 | 3,98 | $< 0,1$ | » » » |
| 16 | 75,5 | 0 | $> 4,2$ | $< 0,1$ | » » » |
| 17 | 60,2 | 40,2 | 3,91 | $< 0,1$ | » » » |
| 18 | 42,8 | 6,6 | 4,07 | $< 0,1$ | » » » |
| 19 (1) | 155 | 64,0 | 3,79 | 0,1° | Support à température ordinaire |
| 20 | 623 | 81,7 | 3,63 | 0,2 | |
| 21 | 514 | 114 | 3,44 | 0,3 | |
| 22 | 241 | 95,4 | 3,74 | 0,2 | |
| 23 | 218 | 43 | 3,77 (2) | | |
| | | 101 | 3,77 | 0,2 | |
| 24 | 427 | 69,5 | 3,58 | 0,4 | |

(1) La résistance n° 19 a été évaporée à partir d'un creuset en quartz entouré d'une spirale en tungstène. Pour les autres résistances on a toujours utilisé le système du panier.

(2) La résistance a subi un changement brusque au cours de l'expérience ; on observe que ceci n'a fait changer la température de transition que de quelques centièmes de degré.

2) En deuxième lieu nous avons voulu examiner comme pour les résistances obtenues par évaporation cathodique si la forme de la courbe de transition ne change pas, quand on fait varier le courant. Dans les figures 17-18 (résistance n° 9) sont

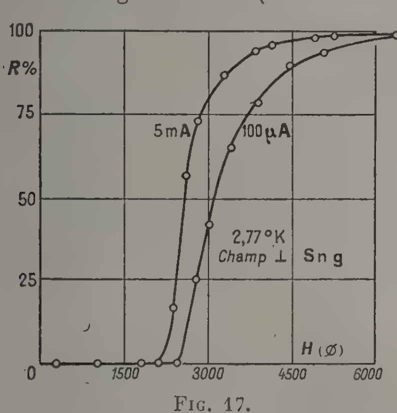



Fig. 17.

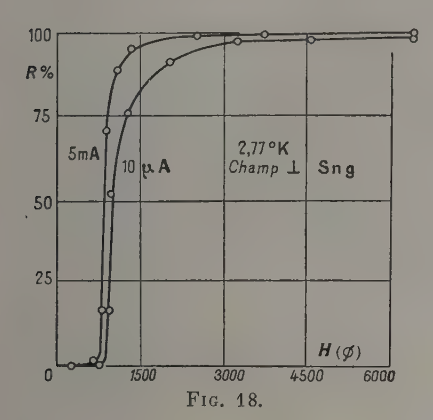



Fig. 18.

indiquées, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour une couche, mais les résultats obtenus pour les autres couches sont identiques. On voit donc qu'on a à faire à un déplacement parallèle des courbes. On peut donc calculer quelle est la valeur du champ magnétique qui peut compenser le courant. De même que pour les résistances obtenues par condensation cathodique on trouve des valeurs pour le champ magnétique qui sont beaucoup trop petites.

3) Pour les résistances condensées par projection cathodique nous avions déjà trouvé une grande différence pour la valeur du champ critique $H_c$ lorsque celui-ci est déterminé par un champ perpendiculaire ou parallèle à la couche. Pour les couches condensées dans le vide le rapport $H_c^{\parallel}/H_c^{\perp}$ est plus petit et s'approche de 2. Nous faisons maintenant une étude systématique sur la variation du rapport $H_c^{\parallel}/H_c^{\perp}$ en fonction de la température. A titre d'exemple nous avons représenté dans la figure 19 les résultats obtenus pour la couche n° 19. On voit donc apparaître une grande variation du rapport $H_c^{\parallel}/H_c^{\perp}$ en fonction de la température. La discussion détaillée de cette

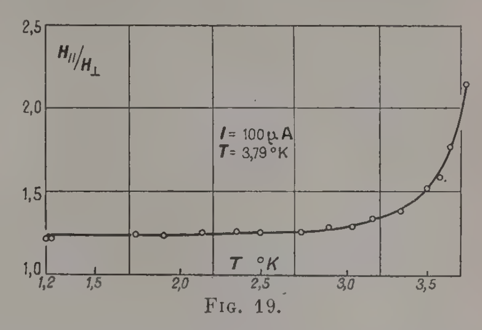



Fig. 19.

courbe en rapport avec celles obtenues pour les autres couches dans le cadre des autres propriétés des supraconducteurs sera réservée à une autre publication.

Cependant nous pouvons remarquer que le phénomène est très probablement lié à une anisotropie de l'étain. Rühl [18] en faisant usage des rayons X et Bückel [19] en utilisant la diffraction électronique sont parvenus à déterminer la structure de courbes d'étain déposés à très basses température (entre 20° et 450°). Ils ont trouvé que ces couches ne sont pas amorphes mais cristallines. Slachter et consorts [20] a pu montrer que les couches de nickel sont composées de cristaux avec leur face (110) parallèle à l'assise. Si nous supposons que le même cas se présente pour les couches d'étain, il ne serait pas étonnant qu'on trouve une différence pour $H_c^{\parallel}$ et $H_c^{\perp}$. Pippard [21] a trouvé une anisotropie prononcée pour les impédances de surface mesurée au moyen de l'effet Skin dans les deux directions et qui donne lieu à des rapports qui sont du même ordre de grandeurs que ceux trouvés par nous. Cependant ceci n'expliquerait pas encore les grands rapports 6 000/25 trouvés par les chercheurs russes.

II. Mesures sur les propriétés ferromagnétiques de couches en nickel. — Nous avons

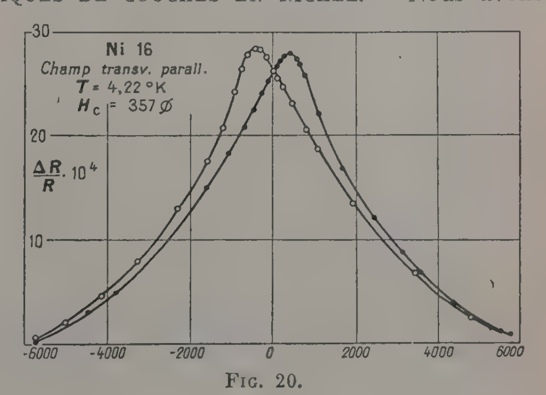



Fig. 20.

continué nos mesures antérieures sur les couches de métaux ferromagnétiques. De même que pour les couches d'étain nous trouvons une grande différence entre les variations de la résistance électrique pour la direction du champ magnétique perpendiculaire ou parallèle à la surface de la couche. Ce phénomène nous avait échappé antérieurement. Dans la figure 21-22 sont indiquées deux figures d'hystérésis pour $\Delta R/R$ mesurée à la même température et pour deux directions différentes du champ. Dans la figure 23 sont indiquées les valeurs du champ $H_c$ en fonction de la température et correspondant aux deux directions du champ magnétique.

Ces mesures sont maintenant continuées pour différentes épaisseurs des couches et pour d'autres métaux.

Louvain, le 9 avril 1955.

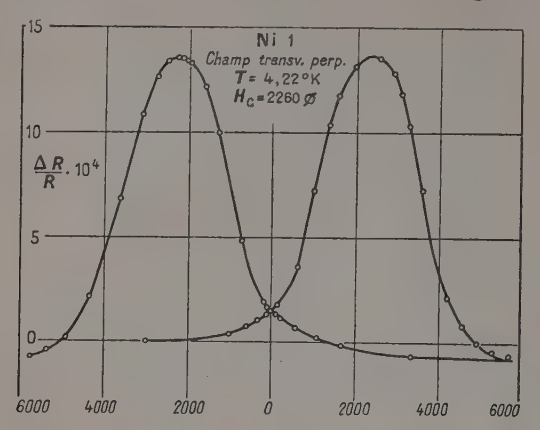
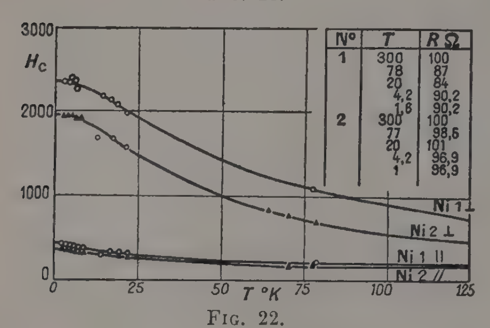


Fig. 21.




| N° | T | R Ω |
|---|---|---|
| 1 | 300 | 100 |
| | 78 | 87 |
| | 20 | 84 |
| | 4,2 | 90,2 |
| | 1,8 | 90,2 |
| 2 | 300 | 100 |
| | 77 | 98,6 |
| | 20 | 101 |
| | 4,2 | 96,9 |
| | 1 | 96,9 |

Fig. 22.

Fig. 23.

## DISCUSSION

*M. Colombani.* — A un certain moment vous utilisiez la pulvérisation cathodique ?

*M. Van Itterbeek.* — Il y a deux ans. Maintenant nous travaillons toujours par projection thermique.

*M. Colombani.* — Obtenez-vous les mêmes résultats dans les deux cas ?

*M. Van Itterbeek.* — Les températures de transition sont plus élevées que pour les couches obtenues par projection thermique, à la température ordinaire.

*M. Néel.* — Les cycles de champ étaient décrits avec quelle fréquence ?

*M. Van Itterbeek.* — Très lentement. On fait plusieurs cycles jusqu'à obtenir des cycles reproductibles.

*M. Néel.* — Je crois qu'il est intéressant d'étudier la variation du champ coercitif en fonction de l'atténuation du champ, et pour les deux directions, parallèle et perpendiculaire.

*M. Van Itterbeek.* — Oui, mais les mesures prennent déjà beaucoup de temps (1 h 1/2). Nous tiendrons compte de vos suggestions.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Article d'ensemble : Van Itterbeek (A.), et Van den Berg (G. J.), Karakterische Elektrische und Magnetische Eigenschaften dünner Metallschichten, *Proc. Academie Royale Flamande de Belgique*, 1953), XV, n° 3.

[2] De Boer et Kraak, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **35**, 941, 1935 ; Hamburger (I.), et Reinders (W.), *Ann. Physik*, 1931, **10**, 649 ; Colombani (A.), *Ann. Physique*, 1944, **19**, 272 ; Shalyt (S.), *J. Phys.*, Moscou 1944, **8**, 315 ; Vodar (P.) et Mostovetch (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 267. (Pour un aperçu complet voir : Conductibilité électrique des lames métalliques minces, par Blanc-Lapierre (A.) et Perrot (R.), *Mémorial des Sciences Physiques*, Acad. des Sc. de Paris, 1954, Gauthier-Villars, Paris.)

[3] Mostovetch (N.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 360.

[4] Gorter (C. J.), *Physica*, 1951, **17**, 777, Comm. Leiden Suppl. n° 103 c.

[5] Appleyard (E. T. S.), Bristow (J. R.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1939, **172**, 530. ; Appleyard, Bristow et London (H.), *Nature* (Londres), 1939, **143**, 433 ; Appleyard, Bristow, London (H.) et Misener (A. D.),

*Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **172**, 540. ; APPLEYARD et MISENER, *Nature*, Londres, 1938, **142**, 474.
[6] SHALNIKOW (A. I.), *Nature*, London, 1938, **142**, 74.
[7] SHALNIKOW (A. I.), *loc. cit.*
[8] BÜCKEL (W.) et HILSCH (R.), *Z. Physik*, 1952, **132**, 420.
[9] BÜCKEL (W.) et HILSCH (R.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 109.
[10] ZAVARITSKII (N. V.), *Dokl. Acad. Nat.*, U. R. S. S., **82**, 229.
[11] BÜCKEL (W.) et HILSCH (R.), *loc. cit.*
[12] ZEVARITSKII, *Dokl. Akad. Nauk.*, U. R. S. S., 1952, **86**, 687 ; 1953, **91**, 787.
[13] VAN ITTERBEEK (A.) DE GRÈVE (L.) et VAN GERGEN, (L.), *Proc. Acad. Roy. Flamande* de Belgique, 1952, XIV, n° 5.; VAN ITTERBBEEK (A.), DE GRÈVE (L.), VAN GERVEN (L.) et SCHEPERS (J.), *Nature*, Londres, 1953, **171**, 834.
[14] VAN ITTERBEEK (A.), DE GRÈVE (L.) et VAN GERGEN, (L.), *loc. cit.*
[15] VAN ITTERBEEK (A.), DE GRÈVE (J), VAN GERVEN (L.) et SCHEPERS (J.), *Nature*, 1953, **171**, 834 ; 1953, **172**, 952.
[16] ZAVARITSKII (N. V.), *Dokl. Acad. Nauk.* U. R. S. S. 1952, **82**, 229.
[17] VAN ITTERBEEK (A.) et DE GRÈVE (L.), *Bull. Inst. Intern. du Froid*, Réunion 1re et 2e Commission, Grenoble, septembre 1954.
[18] RÜHL (L.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 121.
[19] BÜCKEL (N.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 136.
[20] SLACHTER (W. M. H.), DORGELO (G.) et VAN DER KNAPP (W.), *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 491.
[21] PIPPARD (A. B.), *Proc. Royal Soc.* 1950, *A* **203**, 98.

# REMARQUES SUR LA THÉORIE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COUCHES MINCES ET DES GRAINS FINS

Par Louis NÉEL.

**Summary.** — The author shows, first, that in the case of powdered iron, the variation of the coercitive field against the grains'size, is correctly interpreted by supposing that the energy spent during a hysteresis cycle is only used for the irreversible production of the system of "walls" (produced twice in a cycle in the region where the resulting magnetisation nears zero). Agreement with theory is already less good for magnetite and becomes very bad for Mn-Bi : for the latter, and generally for the substances with only one direction of easy magnetisation, the coercitive field is rather determined by the difficulties in forming the nuclei of inversion of the magnetisation. No satisfactory theory is now available for these phenomena of "nucleation" : serious theoretical objections can be raised in fact against the theory proposed by Kittel.

In the second part, the author deals again with the theory of the coercitive field of thin continuous layers, and shows that the superficial energy of Bloch's "walls" has no constant value but increases as soon as the thickness of the wall is not negligible when compared with the thickness of the layer : let 0,1 μ be the thickness of an iron layer, the "wall" energy is 7 erg /cm², the normal value being 1,4 erg-cm². It is perhaps an explanation of the increase of the coercitive field of thin layers when their thickness decreases.

1. **Introduction.** — Différents recoupements permettent d'établir que les couches magnétiques minces, c'est-à-dire pour fixer les idées, les couches d'épaisseur inférieure à $10^{-5}$ cm, présentent selon les circonstances expérimentales soit une structure continue, soit une structure granulaire, et sont quelquefois constituées de grains complètement séparés les uns des autres, comme le montre notamment l'absence complète de conductibilité électrique. Malheureusement, très rares sont les cas où on connaît exactement cette structure physique réelle, ce qui rend pratiquement impossible toute discussion précise des propriétés magnétiques.

D'autre part, en ce qui concerne la théorie des propriétés magnétiques, et plus spécialement la théorie du *champ coercitif*, on s'est généralement borné à assimiler les propriétés des couches continues très minces à celles des grains très fins alors qu'il existe des différences très profondes entre les deux. Il y a certainement un travail d'ensemble à reprendre à ce sujet mais qui dépasserait le cadre de cet exposé. Aussi, nous nous sommes bornés à reprendre ici quelques points très particuliers de la théorie des couches minces et des grains fins avec l'idée d'établir quelques bases de départ pour une théorie complète qu'il paraît prématuré d'établir maintenant.

Nous aborderons d'abord l'étude des grains fins, puis celle des couches minces.

2. **La théorie de Kittel du champ coercitif des grains fins contenant plusieurs domaines élémentaires.** — Lorsque les dimensions des grains d'une substance ferromagnétique sont inférieures à une certaine limite, qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des parois de Bloch, ces grains se comportent comme des domaines élémentaires uniques et le champ coercitif $H_c$ prend une valeur généralement élevée. Ce champ $H_c$ dépend de l'anisotropie des grains mais ne dépend pas en principe de leur volume. La théorie en a été complètement développée ailleurs [1].

Au contraire, à l'état massif, pur et non déformé, les ferromagnétiques possèdent un champ coercitif faible. Le simple bon sens suggère qu'en réduisant progressivement le diamètre $d$ des grains d'une poudre on doit observer une augmentation régulière du champ coercitif, depuis la valeur faible qui caractérise l'état massif jusqu'à la valeur limite élevée relative aux grains très fins. Effectivement, l'expérience montre [2] que $H_c$ varie en gros comme $1/d$.

Pour interpréter quantitativement ce phénomène, Kittel propose l'interprétation suivante : Soit un grain sphérique de diamètre $d$, d'aimantation $+ J_s$, à l'intérieur duquel sous l'influence du champ antagoniste — $H_c$ s'est formée une paroi de Bloch d'épaisseur $\delta$, assimilable comme le montre la figure 1, à une calotte sphérique d'épaisseur $\delta$ et de diamètre à la base égal à $p$. Pour que cette paroi prenne naissance et se propage, il faut que l'énergie de formation de la paroi, égale approximativement à $\pi p^2 \gamma/4$, où $\gamma$ est égal à l'énergie superficielle de paroi, soit égale à la somme de l'énergie dans le champ extérieur $H_c$ et de l'énergie magnétostatique gagnées à la suite du retournement de l'aimantation à l'intérieur de la calotte. Cette condition s'écrit :

$$\frac{1}{4}\pi p^2 \gamma = \frac{1}{8}\pi p^2 \delta H_c J_s + \frac{1}{2} V J_s^2 \frac{\delta}{2d}, \quad (1)$$

où $V$ est le volume de la sphère. En tenant compte de la relation géométrique $p^2 = 4\,\delta\,d$, cette relation s'écrit :

$$H_c/H_0 = 1 - (d/d_0) \qquad (2)$$

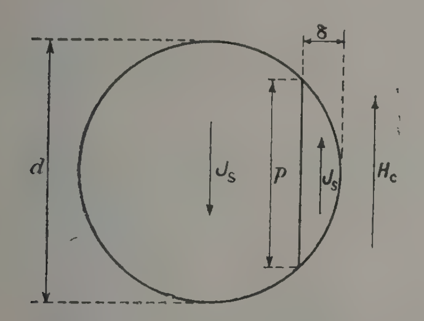



Fig. 1. — Phase initiale de la formation d'un noyau de renversement dans uns sphère (d'après Kittel).

aprés avoir posé $H_0 = 2\,\gamma/\delta J_s$ et $d_0 = 24\,\gamma/J_s^2$, et montre que le champ coercitif $H_c$ croît à mesure que le diamètre $d$ du grain diminue.

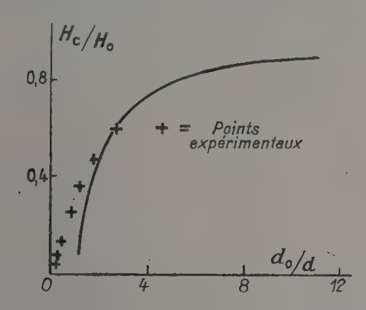



Fig. 2. — Comparaison de la formule théorique de Kitte avec les résultats expérimentaux de Guillaud sur Mn-Bi.

La figure 2, empruntée à Kittel, permet de comparer la formule théorique 2) aux résultats expérimentaux de Guillaud [2], après avoir admis $H_0 = 20\,000$ et $d_0 = 9.10^{-3}$ cm tandis que le calcul théorique donne $H_0 = 40\,000$ et

$$d_0 = 7.10^{-3}\,\text{cm}.$$

L'accord est passable.

Il convient néanmoins de faire certaines réserves sur la validité de l'équation 1) et en particulier sur l'expression de la diminution de l'énergie magnétostatique donnée par le deuxième terme du second membre : l'auteur l'obtient par des considérations d'analyse dimensionnelle et considére cette énergie comme proportionnelle à $\delta/2d$. Selon ce raisonnement, elle pourrait tout aussi bien être proportionnelle à $(\delta/2d)^n$, $n$ étant quelconque : en fait, comme nous allons le montrer, $n$ est égal à 2.

Nous avons en effet autrefois calculé que l'énergie magnétostatique $W_m$ d'un tel système, pour une valeur quelconque de δ, s'écrirait [4] :

$$W_m = \frac{1}{2}\pi^2 J_s^2 d^3 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n+1)^2} c_n^2.$$

avec la notation :

$$c_n = \frac{P_{n-2} - P_n}{2n-1} - \frac{P_n - P_{n+2}}{2n+1},$$

où $P_n(x)$ est le polynome de Legendre d'indice $n$ et où $x = 1 - (2\delta/d)$. Quand $x$ est voisin de l'unité, $W_m$ s'écrit :

$$W_m = \frac{2}{3}\pi V J_s^2 \left[1 - 3\left(\frac{2\delta}{d}\right)^2 + O\left(\frac{2\delta}{d}\right)^4 + \dots\right]$$

Il est facile de vérifier que la diminution de de l'énergie magnétostatique due à l'apparition d'une calotte sphérique d'épaisseur δ, petite vis-à-vis de $d$, aimantée en sens inverse du reste de la sphère, est simplement égale à la variation d'énergie provoquée par le retournement de l'aimantation $J_s$, dans un volume égal à celui de la calotte sphérique et dans un champ magnétique égal au champ démagnétisant $H_d = \frac{4}{3}\pi J_s$ de la sphère. Ce résultat très simple aurait pu être écrit *a priori*.

Dans ces conditions, l'équation 1) doit s'écrire :

$$\frac{1}{4}\pi p^2 \gamma = \frac{1}{4}\pi p^2 \delta \left(H_c + \frac{4}{3}\pi J_s\right) J_s, \qquad (3)$$

ou

$$H_c = \frac{\gamma}{\delta J_s} - H_d. \qquad (4)$$

Cette formule montre, contrairement à l'expérience, que le champ coercitif ne dépend pas des dimensions du grain. La théorie de Kittel est donc insuffisante. L'accord avec l'expérience que traduit la figure 2 est donc purement fortuit.

3. **Champ de nucléation et champ de propagation.** — A l'image des conceptions qui ont été développées à propos des substances massives, il paraît nécessaire d'introduire dans l'étude des grains multidomaines deux champs critiques : un champ de départ, ou mieux champ de *nucléation*, égal au champ magnétique nécessaire pour créer un noyau de renversement d'aimantation, et un champ de *propagation* correspondant au travail à dépenser pour retourner l'aimantation de l'*ensemble* du grain. Le champ coercitif est égal au plus grand de ces deux champs critiques.

Dans les substances massives, telles que le fer, le nickel et leurs alliages, le champ de nucléation est généralement plus petit que le champ de propagation de sorte que le champ coercitif est simplement égal à ce dernier. Les théories du champ de propagation sont classiques et fournissent des résultats très acceptables. Dans certains cas excep-

tionnels, comme celui des ferro-nickels étirés et tendus étudiés par Sixtus et Tonks [5], le champ de nucléation devient plus grand que le champ de propagation. Aucune théorie satisfaisante n'en a été donnée : on connaît seulement les conditions suivant lesquelles grandit un noyau de renversement déjà formé mais on ignore complètement le mode de formation de tels noyaux.

Dans le cas des grains, on ignore également le mode de formation des noyaux de renversement et il n'est rien possible de dire sur la théorie des relations qui lient les dimensions du grain au champ de nucléation. Quant à la théorie du champ de propagation, elle prend dans ce cas un aspect particulier que nous nous proposons d'examiner maintenant.

4. **Le champ de propagation des grains multidomaines.** — Au cours de la description d'un cycle d'hystérésis, un grain passe deux fois par un état de moment magnétique total nul. Un tel état de moment nul correspond à une certaine subdivision en domaines élémentaires d'énergie totale $W_T$, dont une partie correspond à l'énergie de parois et l'autre à l'énergie magnétocristalline des domaines de fermeture dont l'aimantation spontanée n'est pas dirigée suivant une direction de facile aimantation. Si l'on admet que la formation et la destruction d'une telle structure est un processus irréversible, l'énergie dépensée au cours de la description d'un cycle d'hystérésis, qui est de l'ordre de $2H_cJ_s$, doit être utilisée à créer deux fois de suite cette structure et on obtient l'égalité approximative :

$$VH_cJ_s \sim W_T, \tag{5}$$

où $V$ est le volume du grain.

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de $W_T$, nous supposons avoir affaire à des grains cubiques d'arête $D$, d'une substance uniaxe dont l'axe est direction de facile aimantation. Lorsque

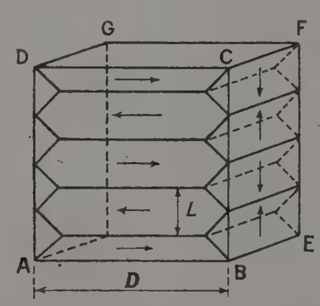



Fig. 3. — Subdivision d'un grain cubique en domaines élémentaires, avec un moment magnétique total nul.

son moment magnétique total est nul, le grain est subdivisé, comme le montre la figure 3, en domaines lamellaires d'épaisseur $L$ aimantés parallèlement à l'axe, fermés sur la face BCFE et la face opposée par des domaines prismatiques aimantés normalement à l'axe. Du point de vue classique, l'énergie libre du cube est donnée par l'expression :

$$W_T = \gamma D^3 L^{-1} + \frac{1}{2} K D^2 L$$

dans laquelle le premier terme du second membre représente l'énergie de paroi et le second terme l'énergie magnétocristalline des domaines prismatiques de fermeture.

5. **Énergie magnétostatique des parois de petites dimensions.** — En réalité, cette expression n'est valable que pour des grains dont l'arête $D$ est très grande vis-à-vis de l'épaisseur de paroi. Il faut, en effet, tenir compte de ce que l'aimantation spontanée tourne à l'intérieur de l'épaisseur de paroi et fait apparaître des pôles magnétiques sur la face ABCD du cube et sur la face opposée. Ces pôles sont répartis avec une densité $+ J_s$ et $- J_s$ sur des bandes distantes de L dont la largeur $a$ est de l'ordre de la moitié de l'épaisseur de paroi. L'énergie libre est ainsi augmentée : elle est minimale lorsque les bandes sont alternativement positives et négatives.

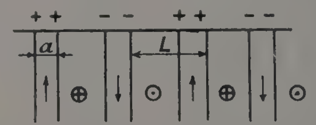



Fig. 4. — Bandes distantes de L et de largeur a portant alternativement des charges positives et des charges négatives.

Considérons une série de bandes parallèles, de largeur $a$, réparties sur un plan, à la distance $L$ les unes des autres (*fig.* 4) et portant alternativement des densités magnétiques égales à $+ J_s$ et $- J_s$ ; un calcul simple montre que l'énergie magnétostatique correspondante est donnée, par cm² de plan, par l'expression :

$$\mathcal{E} = \frac{8LJ_s^2}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \sin^2 \frac{(2n+1)a\pi}{2L}.$$

Cette expression se réduit, pour des bandes contiguës ($L = a$), à :

$$\mathcal{E} = 0{,}8525\, LJ_s^2$$

et pour des bandes étroites ($a \ll L$) à :

$$\mathcal{E} = \frac{a^2 J_s^2}{L} \left[ \frac{3}{2} + \log \frac{2L}{a\pi} - \frac{a^2\pi^2}{72L^2} + 0a^4 + \ldots \right]. \tag{6}$$

Cette énergie n'est pas négligeable. Considérons par exemple dans du fer

$$(J_s = 1\,700 \ ; \ a = 10^{-5} \text{ cm})$$

un système de parois situées à 5µ les unes des autres ; la formule 6 donne, pour *une* paroi et une longueur de 1 cm, une énergie de $1{,}5 . 10^{-3}$ erg.

Comme l'énergie superficielle d'une paroi de 180° dans le fer est voisine de 1,4 erg/cm², ce résultat indique que des parois de 10 μ de largeur possèdent une énergie qui est en réalité deux fois plus grande que la valeur classique donnée par la formule de Bloch.

Dans la théorie classique de Bloch, l'épaisseur et l'énergie d'une paroi résultent d'un compromis entre l'énergie d'échange et l'énergie magnétocristalline, mais le calcul n'est valable en toute rigueur que pour des parois dont la largeur est grande (une centaine de fois au moins) devant l'épaisseur. Quand ce n'est pas le cas, lorsqu'il s'agit par exemple des parois qui prennent naissance dans un grain ou un cristallite de dimension inférieure à 20 μ, l'épaisseur et l'énergie d'une paroi résultent plutôt d'un compromis entre l'énergie d'échange et l'énergie magnétostatique définie par la formule (6).

6. **Calcul du champ coercitif d'un petit grain multidomaine. —** Appliquons ces considérations au calcul de l'énergie $W_T$ du grain cubique envisagé plus haut et soit $a$ une longueur qui soit de l'ordre de la moitié de l'épaisseur, *a priori* inconnue, de la paroi ; l'énergie totale du cube s'écrit en première approximation :

$$W_T = \frac{1}{2} K D^2 L + \frac{1}{4} \gamma_0^2 K^{-1} D^3 L^{-1} a^{-1} + 6{,}7\, J_s^2 a^2 D^2 L^{-1}. \quad (7)$$

Dans cette expression, le premier terme du second membre représente l'énergie magnétocristalline des domaines prismatiques de fermeture ; le second terme représente l'énergie d'échange des parois principales exprimées en fonction de $\gamma_0$, énergie superficielle d'une paroi infinie calculée par la formule classique de Bloch ; enfin, le dernier terme est l'énergie magnétostatique correspondant à l'expression (6) qui a été simplifiée en remplaçant $L/a$ par 10 dans le logarithme qui figure au second membre, ce qui ne conduit jamais à une grande erreur, compte tenu des grossières approximations faites ailleurs. Nous négligeons à l'intérieur des parois l'énergie magnétocristalline.

Les inconnues $a$ et $L$ se déterminent en écrivant que $W_T$ est minimum par rapport à ces deux variables. Le calcul est immédiat et donne :

$$W_T = 1{,}7\, \gamma_0^{2/3} K^{1/6} J_s^{1/3} D^{7/3}.$$

Si cette énergie est de l'ordre de grandeur de $D^3 H_c J_s$, on peut écrire finalement :

$$H_c = 1{,}7\, \gamma_0^{2/3} K^{1/6} J_s^{-2/3} D^{-2/3}.$$

Le champ coercitif d'un petit grain multidomaine varierait ainsi comme la puissance 2/3 de l'inverse de son diamètre, ce qui cadre assez bien avec les résultats expérimentaux.

Avec $\gamma_0 = 1$ erg/cm², $K = 10^5$ erg/cm³, $J_s = 450$ cgs, valeurs qui conviennent pour la magnétite, on trouve pour des diamètres de 10 μ, 1 μ et 0,1 μ des champs coercitifs respectivement égaux à 20, 90 et 200 oe. Ces valeurs sont deux à trois fois plus petites que les valeurs expérimentales, peut-être parce que la théorie a négligé l'énergie de formation des noyaux de renversement.

Dans le manganèse-bismuth, la nucléation doit être beaucoup plus difficile que dans la magnétite car l'énergie de champ démagnétisant est, relativement à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, beaucoup plus faible que dans la magnétite ; corrélativement, on constate que le champ coercitif calculé suivant des procédés analogues à ceux qui ont été exposés plus haut est dix fois plus petit que les valeurs expérimentales de Guillaud. Au contraire, pour le fer, la théorie précédente doit s'appliquer mieux que dans la magnétite car l'aimantation spontanée est très grande : l'énergie de nucléation est empruntée simplement à l'énergie de champ démagnétisant.

7. **Les couches très minces. —** Les couches très minces qui nous intéressent ici sont celles dont l'épaisseur est assez faible pour que le champ démagnétisant amène en chaque point l'aimantation spontanée à être parallèle au plan de la couche : d'après un calcul de Kittel [6], il faut pour cela que l'épaisseur soit inférieure à $3.10^{-5}$ cm. En réalité, cette épaisseur critique doit être deux à trois fois plus grande si l'on tient compte du fait que l'énergie superficielle des petites parois qui peuvent éventuellement se former possède, comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, une valeur plus grande que la valeur classique relative aux grandes parois.

Dans ces couches très minces, l'aimantation spontanée, en l'absence de perturbations extérieures, s'oriente dans le plan de la couche suivant la direction d'énergie minimale : les deux sens sont possibles et correspondent à deux catégories de domaines élémentaires séparés par des parois à 180°, perpendiculaires au plan de la couche et parallèles à la direction de facile aimantation. Ainsi, même dans les couches très minces, subsiste le mécanisme de variation de l'aimantation par déplacement de paroi : ces couches devraient ainsi présenter un champ coercitif faible, comparable à celui des substances massives.

8. **— Champ coercitif de propagation de paroi dans les couches très minces. —** En réalité, il existe dans les couches très minces des causes de perturbations qui leur sont particulières et qui contribuent à élever le champ coercitif : il s'agit en particulier de l'épaisseur de la couche qui n'est certainement pas uniforme et qui doit présenter, à l'échelle de quelques dizaines d'angströms, un aspect chaotique.

Supposons donc que la surface d'une couche

mince d'épaisseur moyenne $D$ présente l'aspect ondulé de la figure 5 et soit une paroi P, d'abscisse

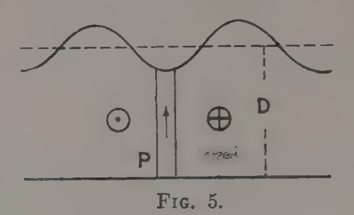



FIG. 5.

x, séparant deux domaines aimantés antiparallèlement normalement. L'énergie de paroi $E_P$ est une fonction de $x$ :

$$E_P = \left(D + h \sin \frac{x}{h}\right) \gamma$$

dans laquelle pour simplifier nous supposons que l'amplitude d'une perturbation de période $2\pi h$ est égale à $h$.

La paroi, d'abord située dans un champ nul en un minimum de $E_P$, subit sous l'action d'un champ $H$ croissant normal au plan du tableau une pression sensiblement égale à $2DHJ_s$, si $h/D$ est petit : elle se déplace d'abord réversiblement puis subit un grand déplacement irréversible au moment où le champ atteint une valeur critique donnée par :

$$H_c = \frac{\gamma}{2J_s D}; \tag{9}$$

$h$ a disparu de cette formule : le champ coercitif est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche, dans la mesure où $\gamma$ est constant.

Cette formule n'est valable que si l'épaisseur de la paroi est petite vis-à-vis de $h$ : pour être autorisé à l'appliquer, il faut donc qu'il existe dans la couche mince des fluctuations d'épaisseur au moins aussi grandes que l'épaisseur de paroi (100 Å pour les couches de fer de 1 000 Å d'épaisseur).

La constante $\gamma$ qui figure dans l'équation 9 n'est pas égale à l'énergie superficielle $\gamma_0$ d'une paroi infinie. Il faut tenir compte des pôles magnétiques créés à l'intérieur de la paroi par la composante de l'aimantation spontanée. En utilisant la méthode qui a été décrite plus haut, on trouve que $\gamma$ est lié à $\gamma_0$ par la formule suivante, obtenue en remplaçant dans un esprit de simplification $L/a$ par 10 dans le logarithme de l'équation 6 :

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)^3 = 2{,}9 \frac{\gamma_0 J_s^2}{K^2 D}. \tag{10}$$

Avec $\gamma_0 = 1{,}4$ erg/cm²; $J_s = 1\,700$ cgs ; $K = 10^5$ ergs/cm³ ; on trouve que $\gamma$ est égal à $\gamma_0$ pour $D = 12\ \mu$ environ. La formule n'est donc valable qu'au-dessous de cette limite. Pour une épaisseur $D$ de $10^{-5}$ cm, on trouve dans le cas du fer que l'énergie de paroi est voisine de 7 erg/cm², c'est-à-dire 5 fois plus grande que l'énergie limite.

Corrélativement, on trouve que $a$, qui est de l'ordre de grandeur de la moitié de l'épaisseur totale de paroi, est une fonction de $D$ donnée par l'expression :

$$a^3 = 0{,}0187 \frac{\gamma_0^2 D}{K J_s^2}. \tag{11}$$

Pour $D = 10^{-5}$ cm, on trouve $a = 10^{-6}$ cm ; c'est une épaisseur 10 fois plus faible que celle des parois normales de largeur infinie.

En remplaçant $\gamma$ dans la formule 9 par sa valeur tirée de la relation 10 on obtient finalement l'expression :

$$H_c = 0{,}71 \left(\frac{\gamma_0^4}{K^2 J_s}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{D^{4/3}}, \tag{12}$$

qui montre que le champ coercitif d'une couche très mince, de surface chaotique, varie comme la puissance 4/3 de l'inverse de l'épaisseur $D$. L'application numérique, d'après les données citées plus haut, donne un champ coercitif d'environ 200 oe pour des couches de $10^{-5}$ cm et de 10 oe pour des couches de $10^{-5}$ cm d'épaisseur : c'est donc pour des valeurs de l'épaisseur $D$ un peu supérieures à $10^{-5}$ cm qu'il faut s'attendre à une augmentation très notable du champ coercitif conformément aux résultats expérimentaux. La formule 12 donne d'ailleurs des champs coercitifs environ deux fois plus grands que les valeurs expérimentales : il n'y a pas à s'en étonner, étant données les approximations de la théorie et le fait que les accidents sont peut-être plus petits que l'épaisseur de paroi.

Les champs coercitifs très élevés que donne la formule 12 lorsque l'épaisseur est inférieure à $10^{-5}$ cm ne sont pas observables, car dans cette région l'aimantation résultante ne change plus de signe par déplacement de paroi, mais plutôt par *rotation* de l'aimantation spontanée dans le plan de la couche, à l'intérieur des domaines élémentaires : ce champ coercitif de rotation ne doit pas dépasser 150 à 200 oe dans le cas du fer.

---

## DISCUSSION

*M. Van Itterbeek.* — Peut-on faire une estimation sur la manière dont la valeur de $H_c$ varie en fonction de la température absolue pour le cas des lames épaisses ?

Je voudrais faire encore la remarque suivante : on sait que l'étude des propriétés ferromagnétiques au moyen de la variation de la résistance électrique en fonction du champ, est compliquée. Cependant au point de vue expérimental on est frappé par le fait suivant. On observe qu'à partir d'une certaine épaisseur la variation de la résistance électrique change de signe.

Après mon exposé d'hier, M. Néel a demandé avec quelle fréquence le cycle d'hystérésis avait

été décrit. — Je voudrais demander à M. Néel si sa question est en rapport avec le phénomène de viscosité.

*M. Néel.* — Il est possible en effet que le traînage magnétique joue un rôle important dans les propriétés des lames minces ou des grains fins.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1488 ; *ibid.*, 1947, **224**, 1550 ; *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99 ; Stoner (E. C.) et Wohlfarth (E. P.), *Phil. Trans*, 1948, **240**, 599.

[2] Gottschalk (V.), *Physics*, 1935, **6**, 127 ; Gottschalk (V.) et Wartman (F.), *U. S. Bur. Mines Rep. Investig.*, 1935, **67**, 3268 ; Guillaud (C.), *Thèse*, Strasbourg, 1943.

[3] Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 810.

[4] Néel (L.), *Cahiers de Phys.*, 1944, n° 25, p. 21.

[5] Sixtus (K. J.) et Tonks (K.), *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1441 ; *ibid.*, 1931, **37**, 930 ; 1932, **42**, 419 ; 1935, **48**, 425.

[6] Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 281 et 965.

# QUELQUES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES, ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES DES FILMS OBTENUS PAR ÉLECTROLYSE ET PAR ÉVAPORATION THERMIQUE

Par R. M. BOZORTH,

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New-Jersey.

**Summary.** — Several experiments were carried out.

Composites of thin layers of ferromagnetic materials, deposited by electrolysis, show an increase of the coercive force with decreasing thickness, as predicted by theory. The magnitude of the effect shows that both the cristal anisotropy and shape anisotropy contribute.

Thin precipitates of some magnetic materials of high coercive force, studied by methods of measurements of the magnetic torque, are proved to be effective because of their shape anisotropy, magnetic crystal anisotropy being of secondary importance.

Thin films of copper and others metals are produced by rapid evaporation (500 to 1000 Å/sec) and found to have a better mechanical structure than those produced slowly with the same residual gas pressure. The mean free path calculated from the resistivity has the expected magnitude.

It is shown that a thin layer of the semiconductor GaSb is a photoelectric conductor. The electronic mobility (Hall effect) is of the order of $10^{-2}$ of that of the bulk material.

Certain techniques are reported for preparing films of zinc 400 thick, on a free layer of cellulose acetate, the thickness of such composites being about 1 000 Å.

Il s'agit là d'un bref résumé de plusieurs études sur les films minces, études qui ont été entreprises aux Laboratoires Bell, avec des buts différents, par plusieurs membres du personnel de ces laboratoires.

**Propriétés magnétiques.** — Le but de ce travail entrepris par E. A. Nesbitt, était d'étudier et d'expliquer le changement qui apparaît dans les propriétés magnétiques d'un matériau lorsque son épaisseur devient petite, c'est-à-dire de l'ordre du micron et au-dessous. Des films électrolytiques de fer, de cobalt, de nickel ont été préparés, généralement en couches multiples avec interposition de couches d'un métal non magnétique, tel que le cuivre.

Il y a quelques années, on découvrit que de tels films de cobalt possédaient des champs coercitifs croissants lorsqu'on faisait décroître l'épaisseur. Les valeurs obtenues variaient de 30 œrsteds pour 1 μ jusqu'à environ 100 œrsteds pour 0,05 μ (500 Å).

Plus récemment, Guillaud trouva que le champ coercitif des fines particules pouvait être extrêmement grand, et Néel ainsi que Stoner et Wolfarth ont développé une théorie dans laquelle interviennent l'anisotropie du cristal et la forme des particules. Ce travail indique que des champs coercitifs élevés devraient être observés dans les couches minces multiples. Un composé électrolytique de couches alternées de nickel et de cuivre fut préparé, l'épaisseur de chaque couche étant en moyenne de 7 000 Å. Le champ coercitif, 60 œrsteds, est un peu plus grand que les 40 œrsteds obtenus pour le métal massif durci par travail à froid.

Ce composé fut réduit notablement par laminage de telle manière que l'épaisseur de chaque couche soit finalement de 200 Å environ. Le champ coercitif à crû graduellement jusqu'à 140 œrsteds, valeur obtenue pour cette épaisseur.

Selon la théorie, la petite particule comprendra un seul domaine si son épaisseur est à peu près égale à l'épaisseur qu'aurait la paroi d'un domaine dans un gros échantillon. Le champ coercitif d'une petite particule sphérique est déterminé par son anisotropie cristalline magnétique. Dans les cristaux cubiques tels que le fer et le nickel, l'anisotropie est caractérisée par la constante d'anisotropie $K$, et le champ coercitif d'une particule unique peut atteindre :

$$H_C = 2K/M_S,$$

$M_S$ étant l'intensité d'aimantation correspondant à la saturation. Pour un ensemble de particules dont les axes cristallins sont orientés au hasard,

$$H_C = 0{,}6K/M_S$$

et pour le nickel $H_C$ vaut 75 œrsteds. La valeur de $H_C$ observée pour les couches les plus fines est supérieure. Par conséquent, nous conclurons que l'on peut avoir soit les cristallites des couches orientés d'une manière particulière par rapport au plan de la feuille, soit des particules déformées par le laminage de telle manière qu'elles ont à la fois une épaisseur et une largeur petite par rapport à la longueur, c'est-à-dire qu'elles ont un peu la forme d'aiguilles.

Des expériences complémentaires furent entreprises utilisant le fer à la place du nickel. En faisant varier l'épaisseur de la couche déposée, $H_C$ fut accru de 25 à 340 œrsteds (pour des couches d'environ 500 Å). Le laminage de la structure a amené $H_C$ à 400 œrsteds.

Des couches alternées de fer et de cuivre furent aussi déposées sur un fil de cuivre qui fut étiré au dixième de son diamètre initial. De cette manière le champ coercitif fut accru de 135 à 680 œrsteds. Ce nombre est de beaucoup supérieur à la valeur cal-

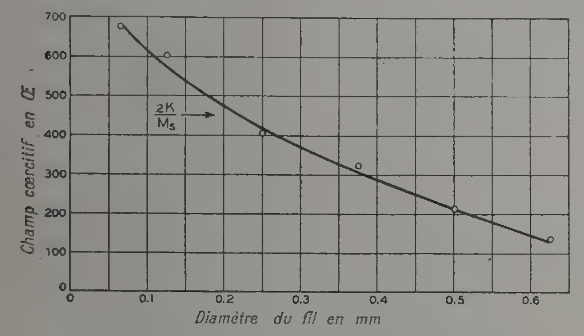
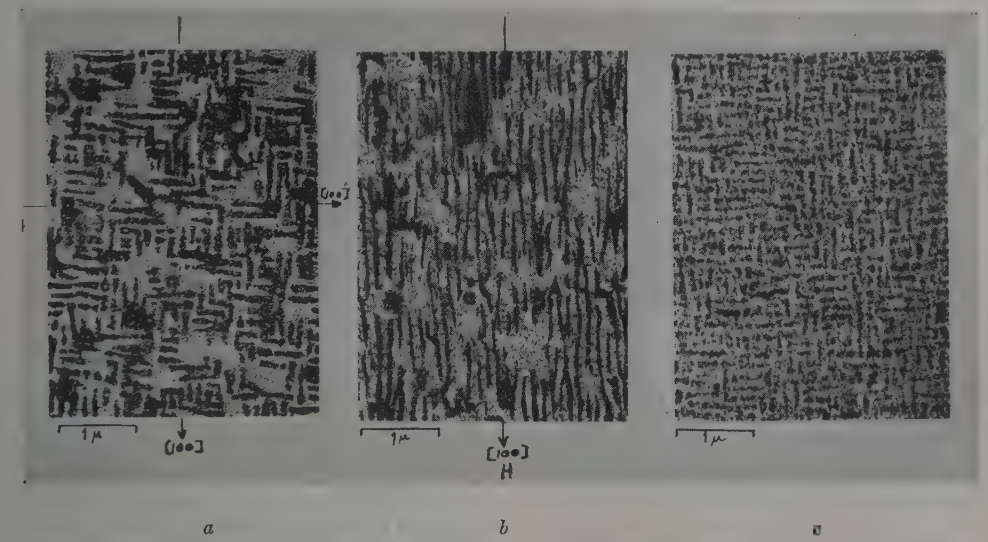



FIG. 1. — Fils de fer sur du cuivre.
Fil étiré depuis 0,6 mm de diamètre.

culée pour des particules de fer orientées au hasard ; de ce fait, nous croyons qu'il y a eu un taux appréciable de fendillements du film magnétique, donnant lieu à des particules allongées, approchant de la forme d'ellipsoïdes aplatis.

Du cobalt fut déposé d'une manière analogue en couches alternées avec du cuivre. Pour des couches d'environ 300 Å, $H_C$ était de 170 œrsteds ; pour des couches plus fines, d'environ 100 Å le champ coercitif était amené à 350. Ces valeurs ne sont pas tout à fait aussi élevées qu'on pourrait le supposer à partir de l'anisotropie cristalline du cobalt hexagonal, pour lequel on trouve par le calcul $H_C = 9\ 500$. L'explication, appuyée par la diffraction électronique, est que le cobalt fut électriquement déposé sous la forme cubique. Même le travail à froid ne peut transformer le matériau en forme hexagonale.

D'autres expériences ont été dirigées vers l'étude des propriétés magnétiques de quelques matériaux bien connus à champ coercitif élevé. La théorie des propriétés magnétiques des films minces, mentionnée ci-dessus, a été appliquée à ces matériaux en supposant qu'ils sont composés d'une matrice dans laquelle les films minces magnétiques sont « précipités ». Nesbitt et Heidenreich ont matérialisé cette hypothèse pour l'aimant permanent Alnico 5, par des mesures magnétiques et des photographies au microscope électronique qui montrent clairement qu'il y a des plaques de précipités magnétiques d'environ 200 Å isolées dans le matériau à




a b c

FIG. 2. — Micrographie électronique illustrant l'effet d'un champ magnétique dirigé suivant (1 0 0) pendant le traitement thermique d'un aimant permanent. Précipitation produite par un vieillissement à 800° après le traitement thermique. Le champ magnétique supprime la granulation suivant (1 0 0) normale à $H$. La précipitation se fait en forme de bâtonnets qui tendent à se grouper en plaques.

champ coercitif élevé. Ceci a été confirmé plus récemment par Kronenberg et par Fahlenbrach.

Les données magnétiques consistent principalement, en mesures du couple produit en plaçant un monocristal dans un champ magnétique, orienté suivant divers angles, par rapport aux axes du cristal. Dans un cristal cubique homogène, le couple mesuré sous un angle donné croît avec l'intensité du champ magnétique et approche asymptotiquement une limite définie. La présence de fines plaques de précipité, le long des plans cristallographiques équivalents, a un effet marqué sur les caractéristiques relatives au couple. Pour cette raison et pour d'autres, les caractéristiques

relatives au couple constituent une puissante méthode d'examen des propriétés magnétiques des cristaux.

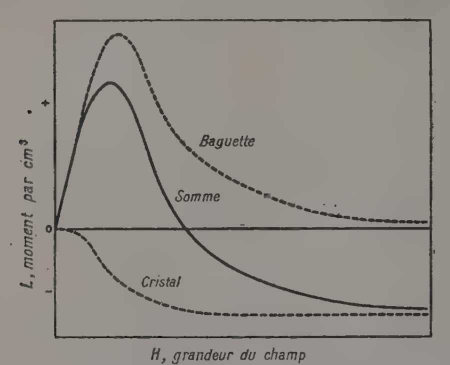



Fig. 3. — Distinction entre le moment dû au cristal et celui dû aux anisotropies de forme.

L'effet des fines plaques orientées ou des « tiges » de précipité, sur le couple a été étudié expérimentalement et théoriquement. Dans les champs les plus élevés habituellement utilisés, de 20 000 à 30 000 œrsteds, l'effet des plaques est relativement faible, et le couple provoqué par l'anisotropie du

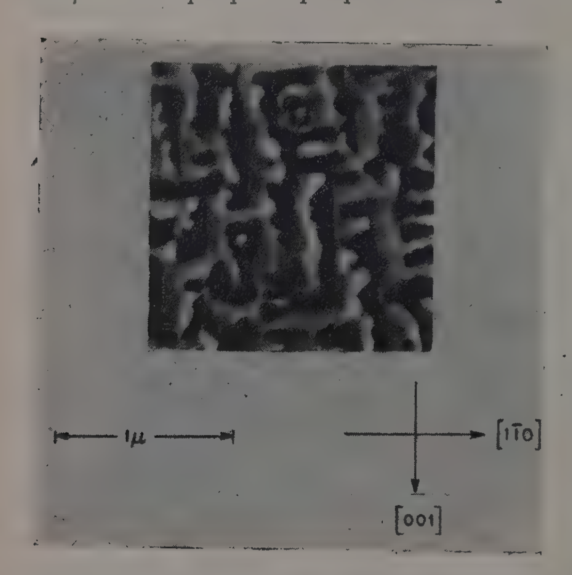



Fig. 4. — Micrographie électronique d'un disque monocristallin de $Fe_2$ Ni Al refroidi depuis 1 300°C à raison de 8°C par seconde approximativement, puis chauffé à 820°C pendant 7 h. Le champ coercitif du disque est de 124 Oe.

cristal a atteint sa valeur limite. Dans des champs plus bas, environ 5 000 œrsteds, l'effet des plaques est important. Ainsi les effets des plaques (anisotropie de forme) et du cristal formant la matrice (anisotropie cristalline) peuvent être immédiatement séparés.

Une telle séparation d'anisotropie de forme et d'anisotropie cristalline a été faite pour l'Alnico 5, et $Fe_2NiAl$. Dans l'Alnico 5, on en déduit que les plaques ont des dimensions moyennes autour de 400 × 200 × 75 Å, et sont orientées le long des plans équivalents (100) cristallographiques.

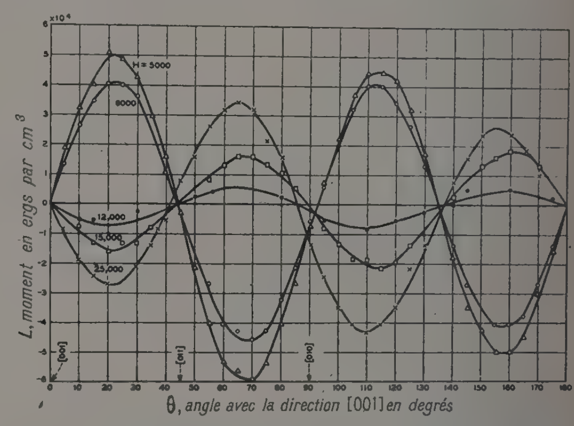



Fig. 5. — Courbe des moments pour un disque monocristallin de $Fe_2$ Ni Al (1 0 0) refroidi depuis 1 300°C à raison de 8°C par seconde. Le champ coercitif du disque est 614 Oe.

Quand un champ magnétique est appliqué pendant le refroidissement des cristaux, les plaques de ceux-ci grossissent immédiatement dans les plans (100) qui sont à peu près parallèles au champ, et sont pratiquement inexistantes dans les plans perpendiculaires.

Les propriétés de ces matériaux sont ainsi dues essentiellement à un composé de films minces.

**Films obtenus par évaporation rapide.** — Une étude a été faite par F. W. Reynolds et G. R. Stil-

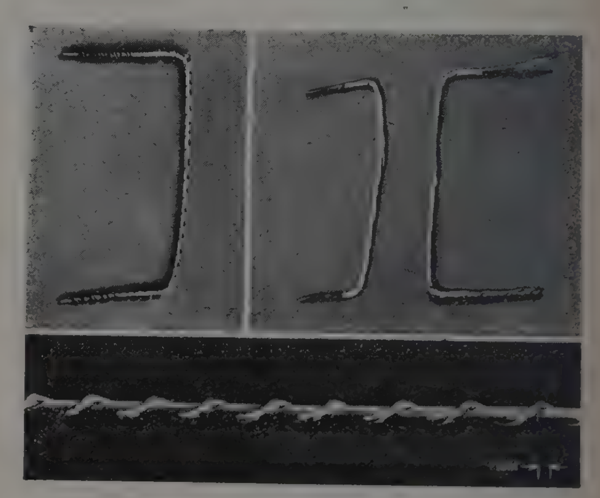


Fig. 6. — Chauffoirs en fil de tungstène pour évaporation.

well [7] sur les propriétés des films évaporés de cuivre, argent et aluminium, en fonction de la pression des gaz résiduels et de la vitesse de vaporisation. Le matériau à déposer (cuivre par exemple) était fondu sur des fils de tungstène tordus ensemble par deux ou trois, de manière à obtenir une adhérence suffisante de la substance fondue par attraction capillaire, les fils étant soigneusement dégazés auparavant. Ces fils étaient portés ensuite à une température voisine de 1 880° C. Dans d'autres cas, le métal (par exemple l'argent) était fondu dans une nacelle de tungstène ou de tantale rapidement chauffée par un courant élevé.

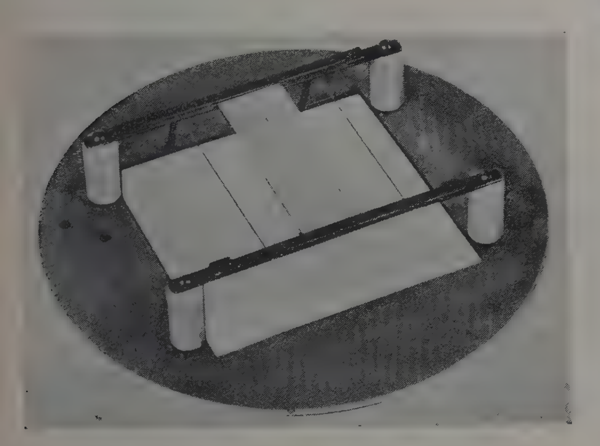


Fig. 7. — Film sur verre avec ombre portée par un fil.

Les films étaient déposés sur des surfaces de verre soigneusement nettoyées, placées à 20 cm du creuset. Le verre pouvait être maintenu à la température ambiante ou bien chauffé à une température quelconque. Les pressions pouvaient être maintenues pendant l'évaporation à $5 \cdot 10^{-6}$ par une pompe à diffusion d'huile à trois étages d'un débit de 250 litres /sec.

La vitesse de vaporisation était telle qu'on obtenait une épaisseur de dépôt de 500 à 1 000 Å par seconde. Des écrans protégeaient la surface de verre sauf pendant les quelques secondes de projection. Dans ces conditions on estime que 100 molécules de métal atteignent la surface pour une de gaz résiduel.

Après le dépôt, la résistance du film mesurée dans le vide, diminuait avec le temps. Les films étaient vieillis dans le vide depuis 1 heure ou 2, lorsque la résistance se stabilisait à une valeur avoisinant 40 % au-dessous de sa valeur initiale, ceci tant que les films étaient conservés dans une atmosphère sèche. Lorsqu'on les retire du vide immédiatement après la projection, le vieillissement se poursuit pendant un ou deux jours. On pense que ce vieillissement est dû au dégagement des gaz emprisonnés.

Les mesures d'épaisseur des films furent réalisées au mieux par interférométrie à faisceaux multiples comme le décrit par exemple Tolansky [8]. Pour produire la « marche » voulue, une portion de la surface était masquée par un ruban. Les épaisseurs étaient également déterminées par pesée.

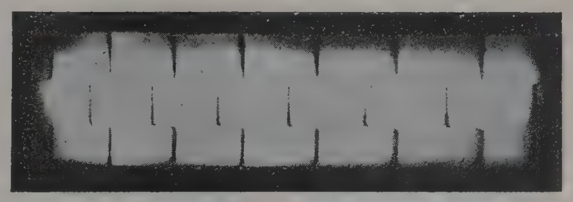


Fig. 8. — Mesure de l'épaisseur. Franges d'interférences.

La résistance était mesurée au moyen d'électrodes plaquées d'or, et de contacts bien polis pour les arrivées de tension. Les constantes optiques : transmission, réflexion, indice de réfraction, et coefficient d'absorption étaient mesurées pour des longueurs d'ondes environ 0,4 à 0,75 $\mu$.

Dans les films ainsi préparés et étudiés, les constantes du matériau massif furent trouvées augmentées pour des films les plus fins comme le mentionnent beaucoup d'autres auteurs.

On a observé qu'avec une vitesse d'évaporation plus grande, et une pression de gaz résiduels plus basse, les films ont un coefficient d'absorption de la lumière plus bas et une conductibilité électrique plus élevée.

Pour des épaisseurs d'environ 500 Å, le libre parcours moyen des électrons est à peu près égal à l'épaisseur du film, et la résistivité des meilleurs films est augmentée par rapport à celle du métal massif, comme l'a suggéré le premier J. J. Thompson. La résistivité a été portée sur un graphique, en fonction de l'épaisseur, et une courbe théorique a été ainsi tracée, en choisissant une valeur du libre parcours moyen donnant le meilleur accord. Les libres parcours moyens de l'argent et du cuivre ainsi déterminés sont respectivement 520 et 450 Å. La valeur obtenue pour l'argent est en accord avec la valeur calculée à partir de la théorie de Sommerfeld supposant 1 électron par atome. A 100 Å la résistivité $\rho'$ est environ trois fois celle du métal massif $\rho$.

Le coefficient de température $\alpha'$ de la résistance, diffère de celui $\alpha$ du métal massif, selon la règle de Matthiesen $\rho\alpha = \rho'\alpha'$ Cette relation est applicable, bien que les films soient déposés à des vitesses relativement faibles, ou avec des pressions résiduelles assez élevées pour que $\rho'$ soit plus grand que pour des films déposés sous de meilleures conditions.

Quand les films sont déposés sur des supports à une certaine température de « transition » (ou

au-dessus), qui dépend de la vitesse de projection du dépôt et de la température, ils deviennent opaques et non conducteurs. Les films déposés lentement ont une température de transition plus basse. Après transition la lumière transmise est bleue, au lieu de jaune pour les films de cuivre. La taille des grains augmente de façon marquée comme l'indique l'observation du microscope électronique, et on note des espaces vides entre les grains.

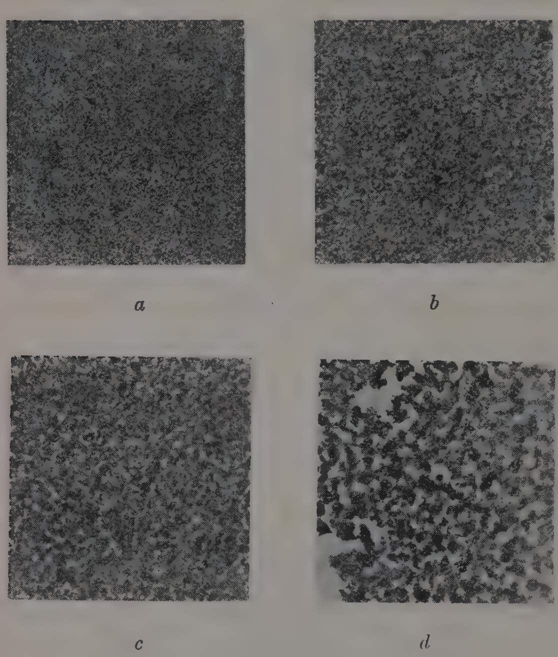



Fig. 9. — Photographies électroniques par transmission de films de cuivre.

**Films d'antimoniure de gallium.** — Collins, Reynolds et Stilwell [9] ont fait des expériences sur le semiconducteur antimoniure de gallium GaSb. Les dépôts étaient préparés en utilisant une technique d'évaporation rapide décrite ci-dessus. Les éléments du composé étaient placés dans une nacelle peu profonde de tungstène, et vaporisés sur un verre propre avec une vitesse d'environ 500 Å/sec sous une pression résiduelle de $10^{-5}$ mm.

Bien que GaSb soit considéré comme instable au-dessus du point de fusion, l'examen par diffraction électronique des films déposés et recuits (dans le vide) ne montre que les raies du composé. On présume que le composé se reforme pendant ou après le dépôt. On a observé une dimension des cristaux d'environ 600 Å dans des films de 1 000 à 2 000 Å.

Des mesures de résistivité, transmission, réflexion, indice de réfraction, effet Hall et photoconductivité ont été faites. La résistivité variant de 0,06 à 0,3 Ω/cm, suivant l'épaisseur et les conditions de dépôt, tandis que la valeur pour le matériau massif est de 0,08 à 0,1. Les mesures d'effet Hall montrent que le film est ordinairement du type *p*.

Comme dans le cas de tous les films semiconducteurs mentionnés dans la littérature, la mobilité est de l'ordre de $10^{-2}$ fois celle du matériau massif.

La transmission tombe d'une manière aiguë avec les longueurs d'ondes décroissantes de 50 % à quelques % pour 0,5 à 1,0 μ. Le coefficient d'extinction $\varkappa$ croît d'une très faible valeur pour 1 μ à environ 2 pour 0,5 μ. L'indice de réfraction varie seulement entre 3,5 et 4,5 aux longueurs d'ondes utilisées pour les mesures.

La propriété intéressante de ces films est leur photoconductivité. L'effet maximum apparaît aux environs de 1,5 μ, et il est presque constant de 0,75 à 1,75 μ. A 2,1 μ l'effet est à moins de 0,1 % du maximum. Les mesures ont été faites en utilisant une radiation « hachée » à 100 cycles/sec, la sortie amplifiée étant lue sur un analyseur d'ondes. On n'a trouvé que de faibles changements lorsque la fréquence de coupure variait de 100 à 1 000 c/sec. A 77° K la courbe de réponse de la photoconductivité croît et se déplace vers les plus basses longueurs d'ondes, sans modification appréciable de sa forme.

La largeur de la bande d'énergie interdite est estimée à une valeur d'environ 0,7 eV, en accord avec celle trouvée pour le matériau massif par Leifer et Dunlap [10] (0,8 eV). Le déplacement de la bande avec la température est estimé d'après le déplacement de la courbe de photoconductivité à $-3{,}10^{-4}$ eV/°C.

**Films en bandes.** — Certaines techniques intéressantes ont été développées par D. A. Mc Lean et H. G. Wehe [11] pour obtenir des films de bonne qualité mécanique et électrique, sur des supports minces de papier ou de plastiques. Par exemple des films minces de zinc ont été déposés sur une bande de 2 μ d'un vernis d'acétate de cellulose, fixés sur un support convenable puis détachés de son support (sous formes de lames complexes constituées par deux couches de vernis et de zinc superposées). De tels matériaux sont susceptibles d'intéressantes applications pratiques dans la préparation des condensateurs de petites dimensions, qui sont importants dans la miniaturisation ; la tension de claquage se situe bien au-dessus de 50 V. Ces films sont relativement exempts d'imperfections ; les seules qui subsistent n'interviennent pas dans l'application pratique car elles s'éliminent d'elles-mêmes.

Dans la préparation de ces films on utilise un support de papier de 12 μ sur lequel sont déposés tour à tour : un film de 2 μ de polystyrène, 2 μ d'acétate de cellulose, une couche monomolécu-

laire (3 Å) d'argent (par évaporation), puis un film de 0,05 μ (500 Å) de zinc, par évaporation pendant une petite fraction de seconde. Dans ce procédé, le dépôt de zinc reste sur la bande seulement sur les parties couvertes par la couche monomoléculaire d'argent ; dans les autres zones, les atomes de zinc qui arrivent sont réfléchis. Par conséquent, l'argent n'est vaporisé que sur les surfaces où on désire du zinc en utilisant un pochoir découpé à la demande ; le zinc est ensuite vaporisé sur une surface plus grande. Apparemment, les atomes d'argent ont seulement un faible coefficient de réflexion à partir de l'acétate de cellulose à la température ambiante, tandis que celui des atomes de zinc est plus élevé.

L'élément complet, composé de cinq couches est ensuite fendu et un morceau de ruban gommé appliqué sur la surface de zinc. Une légère tension séparera le composé zinc-argent-acétate de cellulose, d'une épaisseur totale de 2 μ et qui peut être roulé sur une bobine pour les essais ou l'utilisation. On a ainsi réalisé des films d'une épaisseur de 1 μ.

En utilisant des techniques analogues, un film de zinc de 500 Å est déposé sur une feuille de 6 μ de tétraphtalate de polyéthylène (mylar, terylene). Un tel composé tient une tension plus élevée, même à des températures de 150° C. La résistivité électrique d'un film de zinc rapidement vaporisé de 500 Å d'épaisseur est légèrement plus élevée que celle du métal massif.

---

## DISCUSSION

*M. Néel.* — Quelle était l'épaisseur de vos films ?

*M. Bozorth.* — Environ 600 Å dans le cas de l'étude de l'effet du libre parcours moyen sur la conductibilité. L'épaisseur peut facilement varier de 100 à 3 000 Å.

*M. Sakurai.* — Je voudrais demander à M. Bozorth, quel est le facteur important pendant l'évaporation ? Est-ce la densité du jet atomique, ou bien, comme je le pense, l'énergie cinétique des atomes incidents ?

*M. Bozorth.* — Les facteurs importants semblent être la vitesse d'évaporation (ou la densité du jet atomique) et la pression du gaz résiduel. Un rapport d'au moins 50/1 entre le nombre de molécules de métal et de gaz arrivant sur le support est désirable. La plupart des films n'étaient exposés que pendant très peu de temps au jet atomique (une seconde ou même une fraction de seconde pour produire un film de 200 Å d'épaisseur).

*M. Mayer.* — Pour obtenir une bonne condensation, il faut opérer très rapidement et en condensant sur des supports à 1 ou 2°.

*M. Blackman.* — Les expériences de Cocherane relatives aux dépôts électrolytiques de cobalt sur des monocristaux de cuivre montrent qu'on obtient les deux formes, hexagonale et cubique, du cobalt. Ces expériences ont été récemment reprises par Newman à l'Imperial College ; il a trouvé les mêmes résultats quant à la structure du cobalt obtenu.

*M. Crittenden.* — Les grandes vitesses d'évaporation signalées dans la préparation des échantillons de Ag et de Cu diminuent les irrégularités superficielles en donnant lieu à un très grand nombre de centres de cristallisation dès les premières étapes de la formation de la lame.

*M. Van Itterbeek.* — Si j'ai bien compris, le fil de tungstène autour duquel on avait fondu de l'argent était chauffé par un courant de 200 A. Je voudrais savoir si le dépôt obtenu ne contenait pas de tungstène comme impureté ?

*M. Bozorth.* — Les vitesses élevées ont été obtenues en utilisant une surface d'évaporation relativement grande, et non seulement par une élévation de la température. L'analyse spectroscopique n'a pas montré de contamination par le tungstène ; ceci était d'ailleurs prévisible pour les températures utilisées, car le rapport des tensions de vapeur métal /tungstène était d'environ $10^8$.

*M. Vodar.* — Il semble intéressant de rapprocher quelques résultats que nous avions obtenus avec M. Mostovetch, de l'intéressante observation de M. Bozorth, concernant le rôle d'un dépôt d'argent améliorant l'adhérence du zinc. Nous avions en effet constaté qu'une couche même excessivement mince de tungstène sur le verre, améliore l'adhérence et la conductivité électrique d'un dépôt ultérieur d'un métal à bas point de fusion, qui, déposé directement sur verre, se coagule fortement et donne une résistance élevée.

*M. Mayer.* — En ce qui concerne le dépôt de Zn par projection thermique sur une couche monoatomique d'argent, il est intéressant de noter que le même procédé a été utilisé il y a quelques années par Zehender (*Optik*, 1950, **7**, 200) et Traub (*Z. angew. Physik*, 1949, **1**, 545) qui avaient étudié en détail l'influence d'une très faible quantité d'Ag, en général inférieure à une couche monoatomique, sur la condensation et la structure de Zn et du Cd déposés par suite, sur l'argent.

BIBLIOGRAPHIE

[1] GUILLAUD (C.), *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[2] NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 109.
[3] STONER (E. C.) and WOHLFARTH (E. P.), *Nature*, 1947, **160**, 650.
[4] HEIDENREICH (R. D.) and NESBITT (E. A.), *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 352 and 356 ; NESBITT, WILLIAMS and BOZORTH, *J. Appl. Physics*, 1954, **25**, 1014.
[5] KRONENBERG (K. J.), *Z. Metall.*, 1954, **54**, 440.
[6] FAHLENBRACH (H.), *Techn. Mitt. Krupp*, 1954, **12**, 177.
[7] Bref compte rendu dans *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 418 and *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 819.
[8] TOLANSKY, Multiple Beam Interferometry, Oxford, 1948.
[9] Bref compte rendu dans *Phys. Rev.*, 1955, **97**.
[10] LEIFER (H. N.) and DUNLAP (W. C.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 51.
[11] MC LEAN (D. A.) and WEHE (H. G.), *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, 1954, **42**, 1799.

# RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX TRAVAUX SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES

Par A. COLOMBANI,

Faculté des Sciences, Caen.

**Summary.** — Influence of temperature and structure of the deposit on the production of ferro-magnetism in thin metallic layers, has been first noticed. Afterwords, notice has been taken of the fact that, for very thin layers, the coercitive field of the deposit can reach a value greater than that of the solid metal. This second fact has originated many researches on the ferromagnetic alloys for example. Thirdly, both theory and experimental results show that, if the temperature is low enough, even a mono-atomic layers should be ferro-magnetic.

These three important facts have only been established after many researches ,of which we quote only the most noticeable : the results of Maurain, who were the first to be reproductible, and showed the existence of rectangular cycles and the phenomena of remote magnetisation ; the author's results, showing the influence of temperature and structure on the production of ferromagnetism and at last the researches of Crittenden. The latter seem to agree with the Klein and Smith theory, issued from the Bloch method, though valid only for very low temperatures.

C'est l'influence de la température et de la structure du dépôt sur l'apparition du ferromagnétisme dans les couches minces métalliques qui attira en premier lieu l'attention. Ensuite, le fait qu'aux faibles épaisseurs le champ coercitif du dépôt peut atteindre une valeur supérieure à celle du métal « massif » [1]. Cette seconde constatation est à l'origine de nombreux travaux, entre autres sur les alliages ferromagnétiques en couches minces. Enfin, en troisième lieu, la théorie et l'expérience semblent prouver qu'à une température suffisamment basse, même une couche monoatomique doit être ferromagnétique.

Ces trois faits importants n'ont pu être établis qu'après de nombreuses recherches dont nous ne citerons que les plus marquantes : celles de Maurain qui les premières présentèrent un caractère de reproductibilité et décelèrent les cycles rectangulaires et les phénomènes d'aimantation à distance ; celles de l'auteur qui mirent en évidence l'influence de la température et de la structure sur l'apparition du ferromagnétisme et enfin les travaux de Crittenden. Ces derniers paraissent en accord avec la théorie de Klein et Smith déduite de la méthode de Bloch qui n'est pourtant valable qu'aux très basses températures.

## I. — Dépôts obtenus par électrolyse. Travaux de Maurain.

— Les travaux de Maurain sont évidemment anciens et les dépôts électrolytiques sont rarement utilisés pour les études du magnétisme des couches minces. Cependant nous rappellerons rapidement les résultats de Maurain car ils présentèrent les premiers un caractère de stabilité et de reproductibilité. D'ailleurs ils furent à l'origine des idées de P. Weiss sur le champ moléculaire et dans leur ensemble ils sont toujours très valables.

Dans les expériences de Maurain, les dépôts étaient obtenus par électrolyse à l'intérieur d'une bobine magnétisante disposée près d'un magnétomètre. Maurain pouvait ainsi étudier d'une part l'aimantation acquise par les dépôts pendant leur formation *pour des valeurs variables et connues du champ*, et, d'autre part, les modifications apportées à leur aimantation initiale par diverses variations du champ magnétique.

L'expérience montra que l'aimantation des différentes couches de ces dépôts avait la même intensité. On pouvait donc parler pour chaque dépôt d'une aimantation bien définie.

Maurain compara ensuite l'aimantation en fonction du champ prise par une couche placée dans son bain à celle d'une couche obtenue dans un

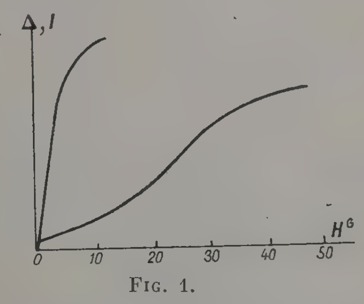


Fig. 1.

champ nul (*fig.* 1). Il constata que la première courbe d'aimantation montait beaucoup plus vite que la seconde, ne présentait pas de point d'inflexion, l'ascension rapide se terminant pour un champ de 10 gauss.

Puis, il produisit la variation du champ avec une grande rapidité. Ses conclusions furent les suivantes :

a) Aimantation rémanente a partir de l'aimantation initiale. — Elle est sensiblement

égale à celle acquise pendant la formation du dépôt quel que soit le champ dans lequel s'est effectuée cette formation ; l'aimantation diminue à peine quand le champ décroît de $H_0$ à 0.

*b*) Effet d'un accroissement du champ a partir de $H_0$. — L'aimantation s'élève au-dessus de celle acquise pendant la formation d'une manière d'autant plus notable que le dépôt a été obtenu dans un champ plus faible, ce qui est naturel puisque le dépôt a une aimantation initiale d'autant plus éloignée de la saturation (*fig.* 2).

*c*) Cycle d'hystérésis. Champ coercitif. — Les courbes cycliques sont très différentes suivant $H_0$ : Quand $H_0$ est très faible, c'est-à-dire l'aimantation initiale peu intense, la forme des cycles est classique. Quand $H$ est relativement élevé (forte aimantation initiale) la forme est différente. Si $H_0$ croît jusqu'à $H_m$ puis décroît, la décroissance de l'aimantation est très lente, même quand $H$ est devenu négatif. Ce n'est que pour $-H$ ($> H_m$) que l'aimantation décroît très rapidement. Après plusieurs variations identiques de $H$, on obtient finalement une courbe fermée différant peu d'un rectangle, le champ coercitif étant d'autant plus grand que $H$ est plus grand. Enfin dans les régions à variation rapide de l'aimantation on observe un traînage magnétique (*fig.* 2).

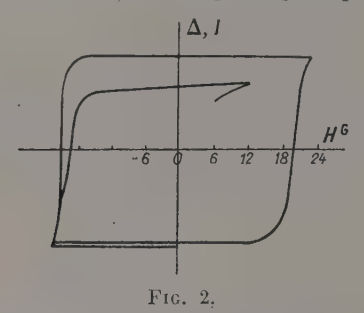



Fig. 2.

*d*) Action des premières couches de dépot sur les suivantes. — Maurain a observé l'action très intéressante des couches ayant une certaine aimantation sur la formation des suivantes : si à un certain moment de la formation du dépôt on change brusquement le champ magnétisant (qui était constant) en le portant par exemple de $H_0$ à $H_1$, l'expérience montre que les nouvelles couches acquièrent bien une aimantation constante (pour les épaisseurs utilisées par Maurain) mais que cette aimantation est supérieure à celles constatées lorsque le champ à la valeur $H_1$ dès le début si $H_0 > H_1$ et inférieur si $H_0 < H_1$. Donc l'aimantation des couches primitives augmente celle des nouvelles couches si elle lui est supérieure et la diminue si elle lui est inférieure.

On ne peut donc dire que *l'orientation moyenne* qu'ont prise les aimants particulaires dans les couches primitives influe sur celles que prennent les nouvelles particules en se déposant à leur tour.

Considérons maintenant une cathode recouverte d'un dépôt de fer aimanté. Supposons qu'*on continue* dans un champ magnétique nul à recouvrir cette cathode de fer par électrolyse. On trouve que l'aimantation des nouvelles couches est de même sens que celle des couches initiales et presque aussi intense. Supposons maintenant qu'après avoir formé un dépôt dans un champ H (dit positif) on remplace celui-ci par un champ $H'$ (de sens inverse dit négatif). Si ce dernier agissait seul, les couches de fer qui continuent à se déposer s'aimanteraient négativement. L'action de contact de l'électrode tend, au contraire, à les aimanter positivement.

Maurain après plusieurs séries d'expériences constate que l'aimantation des nouvelles couches est positive et que l'action magnétisante de contact l'emporte sur celle du champ négatif même pour des valeurs considérables de ce champ. Cependant si on augmente encore le champ négatif, une action perturbatrice intervient : celle du champ négatif sur l'aimantation des couches initiales de la cathode. Tant que le champ négatif qu'on substitue au champ positif initial n'a pas une valeur telle qu'il renverse l'aimantation des couches initiales l'action magnétisante de celles-ci l'emporte sur celle du champ négatif.

Enfin si l'on maintient longtemps un champ négatif notable, l'aimantation des couches qui se déposent à partir du moment où l'on a établi le champ se met bientôt à diminuer lentement si le champ négatif est faible, plus rapidement s'il est assez intense ; dans ce dernier cas, elle change même de signe et devient négative avec une valeur absolue croissante. D'où une action curieuse : *ces nouvelles couches agissent sur celles qui les précèdent et si l'expérience dure assez longtemps, ces actions de contact s'exerçant de proche en proche arrivent à renverser l'aimantation positive des couches antérieures.* Des traînages dus au fait que les couches positives cèdent de proche en proche, apparaissent et bientôt toutes les couches ont une aimantation négative dont l'intensité dépend de la valeur du champ.

*e*) Variation de l'action magnétisante avec la distance. — Maurain oppose à l'action d'une cathode fortement aimantée dans le sens positif celle d'un faible champ magnétique négatif. Quand le dépôt de fer est effectué directement *sur la cathode aimantée*, il acquiert une forte aimantation qui persiste à peu près constante pour une couche assez épaisse : la courbe d'aimantation en fonction du temps est une droite très inclinée (*fig.* 3). Si le dépôt est effectué sur le laiton, donc soumis uniquement à l'action d'un champ négatif, il prend une aimantation négative bien déterminée et la

courbe est une droite dirigée vers le bas. Entre ces deux courbes extrêmes, s'échelonnent celles qui correspondent aux différentes épaisseurs de métal non magnétique (Au, Cu, Ag) intermédiaire entre la couche aimantée et le dépôt de fer. Ce sont ces couches intercalées qui vont permettre l'étude de l'action magnétisante avec la distance.

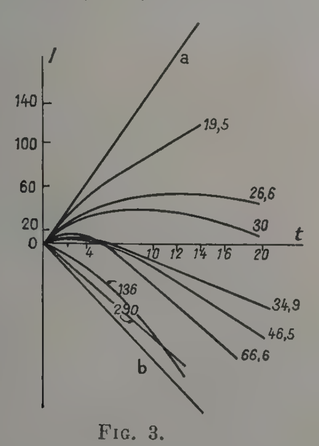



Fig. 3.

Si l'on prend par exemple le cas où le métal intermédiaire est l'or, pour une épaisseur d'or de 20 mμ environ, le coefficient angulaire de la courbe (intensité d'aimantation) est déjà notablement moindre que celui de la courbe (*a*) correspondant au contact immédiat ; pour 30 mμ l'allure est complètement modifiée, les premières couches seulement s'aimantent positivement comme l'électrode ; puis l'action du champ négatif l'emporte et le coefficient angulaire change de signe, sa valeur absolue augmentant lentement ; pour des épaisseurs plus considérables, l'action du champ l'emporte dès le début et les courbes tendent vers (*b*) correspondant au cas où le dépôt de fer est effectué dans le même champ négatif sur une cathode non magnétique. Cette action magnétisante au contact est la manifestation des liaisons magnétiques intérieures par lesquelles Ewing a tenté d'expliquer l'hystérésis, *c'est une action directrice qui s'exerce sur les molécules au moment où elles se déposent et produit alors son maximum d'effet.*

Cette action directrice a été retrouvée par Félici (1944) sur des couches minces de fer obtenues par évaporation thermique : Malgré un champ antagoniste (de l'ordre de 13 gauss) une couche de fer déjà aimantée impose sa direction d'aimantation à un nouveau dépôt.

Enfin Maurain a signalé l'allure particulière que présente aux faibles épaisseurs la courbe d'aimantation des dépôts de fer ou de nickel soumis pendant leur formation à un champ magnétique. Ces courbes sont légèrement concaves vers le haut puis deviennent rectilignes à partir d'une certaine épaisseur indépendante de la nature du support. Cette épaisseur est de 85 mμ pour le fer et d'environ 200 mμ pour le nickel. En somme, *il semble qu'il n'apparaît de couche ayant une aimantation bien définie que quand l'épaisseur du dépôt atteint une certaine valeur critique.* Cette perturbation initiale disparaît quand le champ dans lequel est obtenu le dépôt est assez intense (au delà de 15 gauss pour le fer, de 18 gauss pour le nickel). Nous avons trouvé un phénomène analogue dans l'étude de la conductibilité du nickel cathodique et une valeur très voisine pour l'épaisseur (220 mμ).

II. — **Dépôts obtenus par pulvérisation cathodique.** — On a été conduit à l'étude magnétique de ces dépôts par les observations d'Ingersoll, Vinney, Hanawalt qui, entre autres résultats, signalent (dès 1925) que par pulvérisation dans l'hydrogène ou l'argon, les dépôts de nickel obtenus ne sont pas ferromagnétiques. Le ferromagnétisme apparaît par chauffage à 300° C. L'analyse aux rayons X montre que le dépôt initialement amorphe cristallise sous forme cubique comme le nickel usuel sous l'influence du recuit. Avec la cristallisation apparaît corrélativement une conductibilité métallique. Nous avons repris en 1932 cette étude en ne négligeant aucune des précautions nécessaires pour observer sous vide des phénomènes stables et reproductibles. D'ailleurs à l'étude de la conductibilité des dépôts en fonction de l'épaisseur et de la température, nous avons joint celle de leur structure aux rayons X et mis au point une méthode de mesure par induction (*sous vide*) des propriétés magnétiques [2]. Très brièvement nos résultats sont les suivants :

1° Les dépôts d'épaisseur inférieure à 220 mμ (épaisseur de Maurain) *ne présentent pas la structure cristalline.* Les groupements atomiques qui les composent sont formés de couches régulièrement équidistantes qui sont des assemblages hexagonaux d'atomes au contact. En somme l'ensemble a l'aspect d'un réseau à deux dimensions. Sous l'influence du recuit, les groupements augmentent de dimensions, mais la perméabilité et l'hystérésis ne paraissent pas varier. D'autre part entre les limites d'épaisseur 40 mμ-220 mμ le recuit produit une augmentation de résistance et les couches obtenues ont un *coefficient de température négatif* (*fig.* 4).

2° Entre 220 mμ et 360 mμ le recuit fait apparaître une structure celle du *réseau hexagonal.*

La perméabilité croît légèrement mais l'hystérésis ne semble pas très différente de ce qu'elle était avant le chauffage, c'est-à-dire très faible. D'ailleurs, suivant certains expérimentateurs, le nickel hexagonal ne serait pas ferromagnétique. Nous pouvons donc en déduire que le ferromagnétisme décelé dans nos dépôts pour les épaisseurs inférieures à 360 mμ est dû à des germes

isolés de structure cubique à faces centrées (variété ferromagnétique usuelle). Et comme conséquence importante que : *ni la structure hexagonale ni les réseaux plans d'atomes à deux dimensions ne sont ferromagnétiques à la température ambiante.*

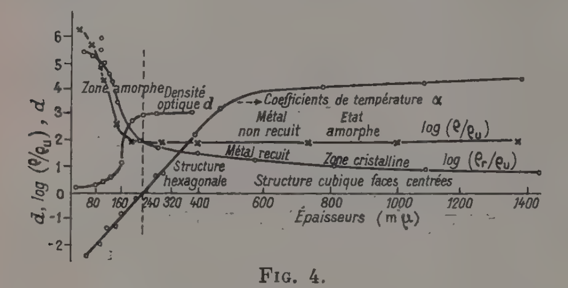



Fig. 4.

Dans cette gamme d'épaisseurs qui voit apparaître un ordre dans l'arrangement atomique, *le coefficient de température qui était nul à* 220 mμ devient positif et croît avec l'épaisseur (rappelons que les dépôts électrolytiques de Maurain ne présentaient une aimantation bien définie que pour les couches de nickel d'épaisseur supérieure à 200 mμ).

3° Au-dessus de 360 mμ le recuit fait apparaître des modifications dans la structure. Sous l'influence de la température, les atomes subissent des rotations de contact qui, *sans modifier leurs distances mutuelles* (2, 49 Å : distance de ferromagnétisme suivant Slater, Stoner) font apparaître la symétrie cubique à faces centrées du nickel usuel. En même temps apparaît un ferromagnétisme intense caractérisé par un large cycle d'hystérésis. La saturation n'est pas atteinte à 24 gauss. La résistivité diminue et tend vers une valeur constante lorsque l'épaisseur croît.

Signalons enfin que les travaux récents de Bublik (Karkhov) sur les dépôts d'argent, de nickel et de vanadium *obtenus par évaporation thermique* indiquent *en accord avec nos résultats*, qu'*au-dessous d'une certaine épaisseur* peuvent se stabiliser les états qui dans les échantillons massifs, soit ne se rencontrent pas du tout, soit ne sont stables qu'à température élevée. C'est en particulier le cas de la phase hexagonale du nickel dont la structure normale est cubique à faces centrées [2].

Sauf pour des cas très spéciaux, la technique de la pulvérisation cathodique, tout au moins pour ce qui concerne les études magnétiques, est pratiquement abandonnée à l'heure actuelle au profit de l'évaporation thermique.

III. — **Dépots obtenus par évaporation thermique.** — Les premiers travaux dans ce domaine (dès 1925) sont dus à Sorensen, Edwards, Miller, Otis, Howey. Leurs résultats sont incohérents, notamment en ce qui concerne l'existence d'une valeur critique du champ coercitif en fonction de l'épaisseur. Cependant, malgré leur technique insuffisante, ils mirent tous en évidence l'influence prépondérante de la température sur la courbe d'aimantation. Mais tandis que Sorensen estimait l'accroissement du champ coercitif aux faibles épaisseurs dû aux petites dimensions des cristallites (ce qui est en effet une raison importante), Otis, Howey, Miller, en s'appuyant sur la théorie de Becker, expliquaient cette particularité par le seul effet d'une tension interne de la couche *due à sa différence de dilatation avec le support.* Cette dernière hypothèse a été infirmée par les travaux très récents de Crittenden (mars 1954) qui prouvent que la partie principale des efforts auxquels sont soumis les dépôts provient des tensions propres du film métallique. [Crittenden a étudié des dépôts de nickel d'environ 1 500 Å déposés sur des supports de mica portés à 25° C, 125° C, 175° C, 225° C. (Taux d'évaporation 60 Å par sec.). La contrainte totale était déduite de la courbure du support. Les mesures étaient faites à 25° C. D'après Crittenden, deux effets sont à considérer : 1° celui dû à la différence des dilatations du dépôt et du support ; 2° celui dû à la tension propre du dépôt. Le premier est faible vis-à-vis du second. Par exemple pour du nickel évaporé sur un support à 75° C, il vaut 0,4.10⁹ dynes contre 6.10⁹ dynes. Il est mesuré par la différence de courbure du support entre la température du dépôt et la température ambiante.

*La tension propre* étant mesurée enfonction de la température du support au moment du dépôt et en fonction de la température de recuit, l'expérience

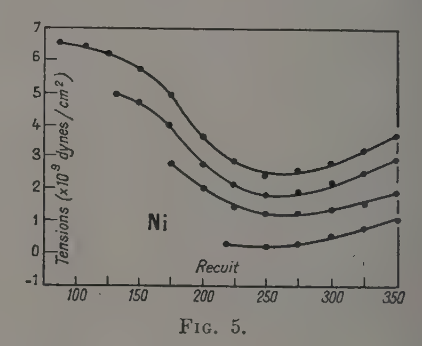



Fig. 5.

indique l'existence d'un minimum, (*fig.* 5) vers 250° C. Il est d'ailleurs bien connu que certains phénomènes comme la résistivité électrique indiquent des changements irréversibles quand la température de recuit dépasse celle du dépôt lors de sa formation (cas du nickel cathodique par exemple). Il semble que cette tension propre provient d'imperfections apparues dans les cristallites durant leur formation (on sait que des

altérations dans des cristaux relativement parfaits peuvent aussi contribuer à l'existence de tensions).

Ceci étant, la plupart des travaux expérimentaux actuels portent sur la vérification d'une théorie due à Klein et Smith donc nous allons dire quelques mots.

**Théorie de Klein et Smith. —** Bloch a montré que les réseaux à deux dimensions, par comparaison à ceux à trois dimensions ne possédaient aucune aimantation spontanée même quand l'intégrale d'échange est positive. Les conclusions auxquelles conduit sa méthode de calcul (ondes de Spin) ne sont seulement valables qu'aux basses températures quand l'aimantation est voisine de sa valeur de saturation.

Si l'on accepte les conclusions de Bloch, il s'ensuit que les propriétés magnétiques d'une plaque d'un matériau ferromagnétique varieraient avec son épaisseur et présenteraient une transition de l'état ferromagnétique pour les fortes épaisseurs à l'état paramagnétique pour des épaisseurs suffisamment faibles.

Klein et Smith ont étudié la dépendance de l'aimantation spontanée avec l'épaisseur de la couche en utilisant la méthode des ondes de Spin afin de déterminer le comportement de la transition supposée. Le résultat indique que l'aimantation spontanée dépend du nombre de couches atomiques $G_z$ du film et pour des épaisseurs inférieures à une *épaisseur critique* (qui dépend de la température et des dimensions du film) décroît rapidement avec le nombre de couches atomiques. En fonction de la température elle varie suivant $T^{3/2}$ pour les films très épais, suivant une loi linéaire en $T$ pour les films monoatomiques et pour une température et une épaisseur données décroît quand les dimensions du film augmentent.

Indiquons rapidement les résultats de leur calcul :

En tenant compte des approximations usuelles de la méthode des ondes de Spin, Klein et Smith obtiennent dans le cas d'un réseau cubique d'atomes de Spin 1/2 l'aimantation spontanée :

$$M_z = \beta N \left[1 - \frac{2}{N} \sum_{\lambda_x \lambda_y \lambda_z} \left\{ \exp\left[\frac{2J}{kT} \sum_{i=x,y,z} \left(1 - \cos\frac{2\pi\lambda_i}{G_i}\right)\right] - 1 \right\}^{-1}\right] \quad (1)$$

où $2\pi\lambda x/G_x$ est la composante suivant $x$ du vecteur d'onde de Spin ; $G_x$ est la dimension suivant $x$ de la couche en prenant comme unité le paramètre du réseau et $\lambda_x$ est un nombre entier ($\lambda_x = 0, 1, 2, \ldots, G_{x-1}$), $\beta$ est le magnéton de Bohr, $J$ l'intégrale d'échange entre les voisins les plus proches, et $N$ le nombre total d'atomes dans le cristal : $N = G_x G_y G_z$. Si $G_x$, $G_y$, $G_z$ sont grands, les variables $K_\lambda^x = \frac{2\pi\lambda_x}{G_x}$, etc. varient par petites quantités et l'on peut remplacer les sommes par des intégrales. Ainsi, pour un réseau à *trois* dimensions, on a :

$$M_z = \beta N \left[1 - 2\frac{(4\pi)}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{K^2 dK}{\exp(JK^2/KT) - 1}\right] = \beta N \left[1 - 0{,}13 \left(\frac{kT}{J}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (2)$$

en arrêtant le développement du cosinus au premier terme.

*C'est la formule de Bloch pour l'aimantation spontanée.*

Dans le cas d'une couche mince (suivant $z$) $G_x$ et $G_y$ sont de grands nombres que nous prendrons égaux à G pour simplifier. En intégrant suivant $\lambda_x$ et $\lambda_y$ on obtient :

$$M = \beta N \left[1 - \frac{2G^2(2\pi)}{N(2\pi)^2} \sum_{\lambda x=0}^{G_{x-1}} \int_{\frac{2\pi}{G}}^\infty \frac{KdK}{\exp(J/kT)\left[K^2 + 2 - \cos\frac{2\pi\lambda_x}{G}\right] - 1}\right] \quad (3)$$

La limite inférieure de l'intégrale n'est pas 0 parce que dans la somme initiale de l'équation (1), on a exclu les états $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0$. La plus haute limite est prise égale à l'infini sans erreur appréciable à cause de l'importance de l'intégrale pour les petites valeurs de $K$ quand $J/kT \gg 1$ (condition nécessaire pour l'application de la méthode de Bloch).

Le résultat final est alors :

$$M = \beta N \left[1 - \frac{kT}{J}\frac{1}{2\pi G_z} \sum_{\lambda z=0}^{G_{z-1}} (-) \log \left\{1 - \left(1 - \frac{J}{kT}\frac{4\pi^2}{G^2}\right) \exp\left[-f(\lambda z)\right]\right\}\right] \quad (4)$$

où

$$f(\lambda z) = \left(\frac{2J}{kT}\right)\left[1 - \text{co}2\left(\frac{2\pi\lambda z}{Gz}\right)\right]. \quad (5)$$

Klein et Smith ont calculé ces expressions pour des épaisseurs variant de 1 à 128 couches d'atomes.

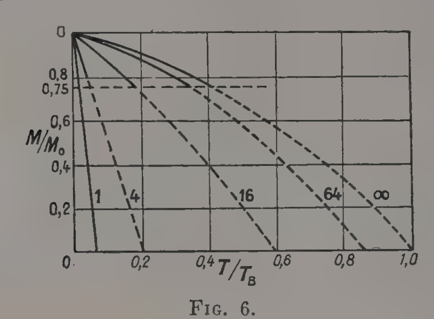



Fig. 6.

La figure 6 représente les courbes qui donnent d'après ces calculs l'aimantation relative $M/M_0$ en fonction de $T/T_B$ pour différentes valeurs de $G_z$ épaisseurs mesurées en couches atomiques. Ici $M_0 = \beta N$ est le moment magnétique à saturation et $T_B$ est la température caractéristique déduite de la loi de Bloch en $T^{3/2}$ :

$$T^{3/2} = \left(\frac{1}{0,13}\right)(J/k)^{3/2} \quad \text{soit} \quad T_B = 3,9\,(J/k).$$

Les calculs et les courbes correspondent à $G = 2.10^7$. Les courbes ponctuées correspondent à des aimantations inférieures à 0,75 $M_0$ mais des conclusions valables ne peuvent évidemment être tirées de la théorie des ondes de Spin qu'aux très basses températures, au voisinage de la saturation $M_0$. On voit que pour des valeurs données des paramètres, des déviations très nettes de l'aimantation spontanée *pour le réseau à trois dimensions* apparaissent pour des films dont l'épaisseur est inférieure à 60 couches atomiques soit environ 210 Å pour le nickel par exemple. A une température donnée, l'aimantation spontanée décroît rapidement avec la diminution de l'épaisseur du film au-dessous de ce nombre critique de couches atomiques. Donc, pour des films suffisamment minces. l'aimantation spontanée chute plus rapidement avec la température que $T^{3/2}$ et approche une loi linéaire en $T$.

Notons la courbe $G_z = 1$, c'est-à-dire le réseau à deux dimensions, courbe calculée à partir de (3). Elle implique qu'*à une température suffisamment basse, même une couche monoatomique doit être ferromagnétique*.

Enfin, en plus de $G_z$ et $T$ l'aimantation dépend de $G$, dimension linéaire du film. La discussion de l'équation (4) montre que si $(J/kT)4\pi^2/G^2 \gg 1$, $M/M_0$ décroît si log $G$ croît, $T$ et $G_z$ restant constants.

**Travaux expérimentaux concernant la théorie de Klein et Smith** (1953). — Il semble bien que Crittenden et ses collaborateurs aient apporté tout le soin indispensable à ce genre de mesure. Vide : $10^{-6}$ mm ; lames de verre polies à 5 Å près ; taux d'évaporation du nickel faible et constant : 60 Å/s sur un support chauffé à 75° C pour obtenir des dépôts continus et adhérents présentant le minimum de tensions. Un recuit à 275° C pendant 4 heures réduit ensuite les imperfections cristallines du dépôt et achève la cristallisation. Les couches ainsi obtenues formées d'une multitude de microcristaux sont stables et reproductibles. Les mesures magnétiques sont faites en présence d'air, par une méthode d'induction analogue à celle utilisée par Colombani pour le nickel cathodique (méthode d'opposition de phase et d'intensité [3]).

Crittenden et Hoffman admettent que leurs dépôts sont soumis à une tension isotrope dans leur plan de $2,5.10^9$ dynes/cm à la température ordinaire, et que la partie principale de cette tension résulte des imperfections cristallines. Il en résulte une anisotropie uniaxe de l'énergie d'aimantation, l'axe de facile aimantation étant perpendiculaire à la surface du film. Sous de telles conditions, les films se comportent alors suivant la théorie de Kittel.

Dans les films très minces, les cycles d'hystérésis sont rectangulaires, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un seul domaine élémentaire aimanté, parallèlement à la surface du film pour les couches minces.

Les films plus épais possèdent des cycles d'hystérésis plus arrondis. Il est probable qu'ici les domaines sont aimantés perpendiculairement au plan du film.

Enfin, en refroidissant un film d'épaisseur intermédiaire, son cycle d'hystérésis passe de la forme rectangulaire à la forme arrondie, transition qui indique le passage du domaine élémentaire parallèle au plan du film au système contenant des domaines aimantés à angle droit avec le film dans un champ nul. Le refroidissement du film a augmenté l'anisotropie uniaxe en vertu de l'accroissement de tension due à la différence des dilatations du dépôt et du support.

Les mesures de $I/I_0$ faites à 25° C en fonction du nombre de couches sont ainsi traduites sur la figure 7 pour $T/T_c = 0,47$ ($T_c$ température de Curie), rapport correspondant au nickel à la température ordinaire. L'épaisseur à laquelle l'aimantation disparaît à 25° C est en accord avec la théorie. La figure 8 donne les résultats obtenus en fonction de la température pour

20 Å (10 couches atomiques), 39 Å, 139 Å. Le premier spécimen n'est pas ferromagnétique à la température ordinaire mais le devient à plus basse température. Le second l'est faiblement à la température ambiante. Le troisième, beaucoup plus

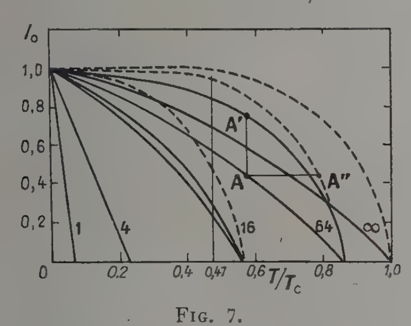



FIG. 7.

épais, a un point de Curie plus voisin que les autres de celui du nickel massif, mais la courbe qui lui correspond présente encore un aplatissement net par rapport à la courbe de Weiss.

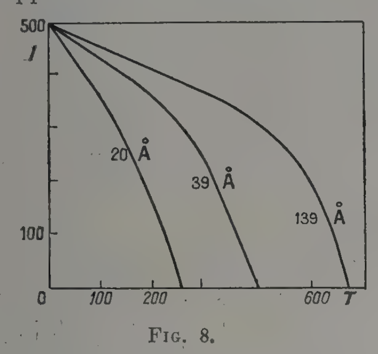



FIG. 8.

Jensen et Nielsen (1953) ont opéré différemment pour étudier l'aimantation à saturation de films de nickel d'épaisseur comprise entre 8 et 500 Å évaporés sur verre. Un champ magnétique (produit par un électro-aimant) non homogène agit dans un plan perpendiculaire à celui du film. Le moment magnétique est obtenu à partir des forces d'attraction agissant sur une balance capacitive. Ils trouvent qu'il n'y a pas de ferromagnétisme audessous de $16 \pm 4$ Å. Quand l'épaisseur croît, le moment augmente rapidement dans un intervalle d'environ 100 Å sans atteindre la valeur massive. La variation d'aimantation dans le même intervalle d'épaisseur est de l'ordre de grandeur de celle calculée par Klein et Smith.

Enfin Reincke (1953) signale des résultats obtenus sur des dépôts de fer vaporisés sur des plaques de verre chauffées durant le dépôt. La susceptibilité magnétique de ces pellicules est déduite de l'observation d'oscillations de torsion dans un champ magnétique. L'épaisseur des couches est mesurée optiquement. Reincke constate un accord satisfaisant des valeurs de l'aimantation à saturation en fonction de l'épaisseur avec celles calculées par Klein et Smith. L'aimantation commence à décroître pour une couche de 125 Å d'épaisseur et disparaît pour 11 Å. D'autre part, la saturation pour des couches d'épaisseur inférieure à 100 Å est atteinte avec des champs bien plus faibles que pour des couches plus épaisses.

L'ensemble de ces derniers travaux fournit donc des résultats qui paraissent en accord avec la théorie de Klein et Smith bien que celle-ci subissant les mêmes restrictions que la théorie de Bloch ne soit valable qu'aux très basses températures (entre 0° K et 5° K).

Il serait néanmoins bien utile de compléter ces résultats par une étude des dépôts par diffraction électronique de façon à mettre en évidence un changement de structure possible aux très faibles épaisseurs.

## DISCUSSION

*M. Borel.* — Puisqu'il vient d'être question de structure cristalline des couches évaporées sous vide, je signale qu'on observe au diffractographe électronique une structure microcristalline jusqu'à des épaisseurs équivalentes très faibles. — F. W. C. Boswell en 1951 et C. R. Berry en 1952 ont alors trouvé qu'il y avait des cristallites très petits (~ 30 Å) dont la distance réticulaire était inférieure de 3 % environ à celle des cristaux plus gros (il s'agit de lames d'or et d'argent formées dans un bon vide).

*M. Prugne.* — Je signale qu'il est intéressant d'étudier les couches préparées sans support. Mais évidemment, pour des épaisseurs trop faibles, les couches ont une structure discontinue et ne peuvent plus être préparées sans support. Pour l'antimoine, on peut obtenir une superbe feuille monocristalline sans support.

## BIBLIOGRAPHIE


Voir la bibliographie du *Mémorial des Sciences Physiques*, fascicule LVIII, Propriétés magnétiques des lames minces par M. A. COLOMBANI.

[1] NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 533.

[2] BUBLICK (A.) et PINÈS (B.), Travaux de l'Université de Karkhov, 1952, **39**, 75 ; 1953, **49**, 143. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1952, **87**, n° 2 ; 1954, **95**, n° 3.

[3] COLOMBANI (A.), *Ann. Physique*, 1945, **20**, 335 ; 1944, **19**, 272.

WYART (J.) et COLOMBANI (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **215**, 129.

# PROPRIÉTÉS FERROMAGNÉTIQUES DE FILMS MINCES DE NICKEL

Par E. C. CRITTENDEN Jr. et R. W. HOFFMAN,
U. S. Naval Postgraduate School, Monterey, California (U. S. A.).

**Summary.** — The ferromagnetic properties of thin films of nickel in the thickness range 20 Å to 495 Å are reported as a function of temperature between 4° K and 475° K. The behavior of the hysteresis loops is consistent with Kittel's theory. The data on saturation magnetization as a function of temperature is as yet not able to settle the question of the slope at $T = 0$, although better data is anticipated soon. The theory of Klein and Smith fits the observations of Curie temperature as a function of thickness surprisingly well.

Les propriétés ferromagnétiques des films fins ont de l'intérêt en ce qu'elles sont un moyen d'élargir l'intelligence du ferromagnétisme par la comparaison des théories aux expériences dans une région qui, jusqu'à ces derniers temps, est restée inexplorée. Une prédiction théorique du comportement des films fins a été donnée par Klein et Smith [1]. Quelques observations expérimentales faites dans le but d'étudier ce comportement ont été rapportées précédemment. Ces observations ont récemment été étendues à des températures plus basses et seront rapportées ici.

Plusieurs autres observateurs ont aussi fait des recherches à ce sujet. Drigo [3] a rapporté plus tôt les résultats sur des films de nickel déposés électrolytiquement. Jensen et Nielsen [4] ont fait un rapport de leurs observations sur des valeurs de l'aimantation à saturation obtenues à la température ambiante sur des films fins de nickel par une modification de la méthode de Curie. Reincke [5] a rapporté des résultats sur l'aimantation de films de fer à la température ambiante. Collins et Heavens [6] ont fait un rapport des résultats sur la configuration des domaines de films de nickel monocristallin formés sur la face 100 de sel gemme.

Le nickel présente des avantages sur d'autres éléments purs pour l'étude du ferromagnétisme. Son anisotropie magnétique est petite et l'anisotropie induite par tension est tout à fait constante pour toutes les orientations des cristaux individuels relativement à la tension du film. Heureusement, le nickel est aussi capable de former une lame unie et fine comme indiqué dans une étude jointe à celle-ci.

Plusieurs spécimens d'épaisseurs allant de 20 Å à 495 Å ont été préparés par les techniques décrites dans une des études accompagnant celle-ci. Ils ont tous été déposés à 75° C à un taux de 60 Å/seconde, et recouverts par 200 Å de SiO. Ils ont été recuits pendant quatre heures à 275° C dans le vide. Ces spécimens étaient munis « d'électrodes de courant et d'électrodes-sondes de potentiel » similaires à celles employées pour l'étude de la résistivité électrique des films fins. Les électrodes ont permis l'observation du changement en épaisseur par oxydation lente à travers la couche de SiO. La perte en épaisseur allait de 0,5 Å jusqu'à 20 Å. Les spécimens ont changé d'épaisseur très lentement pendant les plusieurs mois durant lesquels ils ont été observés. Le changement de 20 Å s'est produit pour un spécimen chauffé à 200° C dans du $N_2$ qui contenait un peu de $O_2$, ceci pendant approximativement une heure tandis que les mesures magnétiques étaient faites L'épaisseur rectifiée de ces petites pertes a été employée dans les données magnétiques.

Les propriétés magnétiques ont été observées avec un instrument qui montre la courbe d'hystérésis sur l'écran d'un oscillographe cathodique [7]. Le spécimen est placé dans un très petit tube de Dewar, autour duquel est enroulée une bobine « pick up » à nombreuses spires de fil fin. Le tout est alors placé au centre d'un solénoïde magnétisant parcouru par un courant de 60 périodes. Le signal de la bobine « pick up » a été compensé par comparaison avec une bobine « pick up » identique dans un solénoïde identique. Le signal différentiel des deux bobines « pick up » est alors amplifié, intégré, amplifié de nouveau, et appliqué aux plaques verticales d'un oscillographe cathodique. Le balayage horizontal est rendu proportionnel au courant magnétisant. Pour des mesures faites à la température ambiante, l'aimantation à saturation présente une incertitude d'environ 1 Å exprimée comme épaisseur magnétique pour des films épais de 50 Å. Par ceci nous voulons dire l'épaisseur apparente, étant supposé que le spécimen à la densité de flux d'une masse normale de nickel à la température ambiante (6 050 gauss). Le champ magnétique appliqué que l'on peut atteindre est de $\pm$ 400 œrsteds. A d'autres températures le maintien de l'équilibre entre les deux bobines « pick up » opposées devient plus difficile, et les mesures souffrent quelque peu en précision. La température est établie en faisant passer un gaz à température fixe à travers la chambre à parois de Dewar. Dans les mesures rapportées ici, on a éprouvé des difficultés au-dessous du point d'ébullition de l'oxy-

gène, 90° K, qui semblent résulter de la condensation de l'oxygène au voisinage de la chambre du spécimen. De meilleurs résultats sont anticipés pour une date ultérieure grâce à une modification de l'équipement qui sera rempli d'hélium. Dans les les résultats rapportés ici les points à la température de l'hélium liquide sont plus sûrs que ceux entre 4° K et 90° K apparemment parce que l'hélium à l'état gazeux se dégageant de l'hélium liquide en ébullition purge très efficacement l'oxygène du système.

La technique employée pour les mesures magnétiques fournit une courbe d'hystérésis, B en fonction de H, pour chaque spécimen à chaque température. Les changements qui se produisent dans la courbe d'hystérésis suivent la prévision de la théorie de Kittel [8] quant à la configuration des domaines sous un champ zéro.

Les films de nickel, ainsi produits, ont une tension élastique de $2{,}5 \times 10^9$ dynes/cm² à 25° C qui est isotrope dans le plan du film [9]. Ceci a été observé par la courbure du film lorsque déposé sur une sous-couche fine. L'effet de l'effort associé à cette tension sur l'énergie anisotropique est de produire une anisotropie uniaxe avec une facile orientation de l'aimantation à angles droits avec le plan du film. Les films sont polycristallins avec une orientation au hasard des cristaux mais l'effet d'un tel effort sur un cristal individuel n'est pas très sensible à son orientation par rapport à la direction de l'effet.

Pour un matériau avec une seule direction facile de l'aimantation perpendiculaire au film, les prédictions de Kittel indiquent que la configuration du domaine devrait être un seul domaine aimanté parallèlement au film, pour une petite épaisseur. Pour une grande épaisseur le système de domaines devrait consister en domaines aimantés perpendiculairement au film avec des directions d'aimantation alternées et avec des « domains of closure » à la surface. Sur la base de ceci, on s'attendrait à trouver des courbes d'hystérésis rectangulaires pour une épaisseur faible, et des courbes arrondies pour une grande épaisseur. Ceci est observé et c'est une heureuse circonstance car cela fournit une courbe vraiment rectangulaire pour mesurer l'aimantation à saturation quand les films sont fins et, partant, les signaux faibles.

L'effet de la température sur les courbes d'hystérésis est aussi sensible. Quand la température était abaissée la courbe d'hystérésis s'arrondissait. Les films les plus fins sont cependant restés « rectangulaires » aux plus basses températures observées. Les spécimens épais ont commencé à donner des ennuis à une température très basse car un champ de $\pm$ 400 œrsteds devenait incapable de saturer les spécimens. Ce comportement est celui auquel on s'attendrait d'après la théorie de Kittel.

L'abaissement de la température accroît la tension élastique du film par expension différentielle et ainsi accroît l'anisotropie avec la direction facile perpendiculaire au film. Ceci diminue l'épaisseur idéalisée à laquelle la configuration en domaines pour un champ zéro passe d'un domaine aimanté parallèlement au film à plusieurs domaines aimantés à angles droits avec le film et avec de petits « domains of closure ».

Une autre vérification de la configuration en domaines a été le fait que, pour un film fin ayant une courbe d'hystérésis rectangulaire, un petit champ statique transversal dans le plan du film mais à angles droits par rapport au fort champ magnétique oscillatoire, changeait la courbe d'hystérésis en une courbe arrondie. Ceci signifiait qu'au lieu de renverser soudainement l'aimantation, l'aimantation du spécimen demeurait dans le plan du film et suivait lentement la direction du champ tournant magnétique. Le même champ transversal appliqué à angles droits par rapport au film et au fort champ magnétique oscillatoire n'a pas eu d'effet. Ceci signifiait que le spécimen retenait son aimantation dans le plan du film. Les spécimens plus épais ayant une courbe d'hystérésis arrondie n'ont montré aucune sensibilité pour l'une ou l'autre direction du champ transversal comme on s'y attendrait pour des films ayant dans un champ nul une configuration de plusieurs domaines aimantés à angles droits par rapport au champ et avec de petits « domains of closure ».

En comparant les prédictions de Klein et de Smith avec les observations expérimentales, on rencontre une difficulté que leur théorie partage avec la théorie du spin de Bloch dans le cas d'une grande épaisseur. La théorie de Bloch prédit une variation en $T^{3/2}$ de $I/I_0$. Bien que cette forme soit une meilleure représentation de la variation de $I/I_0$ avec $T$, aux basses températures, que la théorie de Weiss, elle ne peut pas être employée sur toute l'étendue de $T$. On a besoin d'un ajustement pour adapter la courbe pour un gros spé-

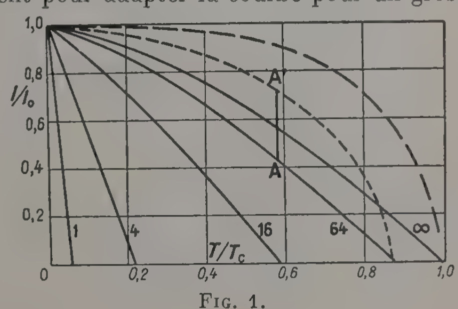



Fig. 1.

cimen, et ainsi on s'attendrait à ce qu'un ajustement similaire soit appliqué aux courbes de Klein et Smith pour une plus faible épaisseur. Suivant Drigo [3], les courbes théoriques employées ici pour comparaison avec les renseignements expérimen-

taux ont été obtenues en multipliant les ordonnées d'une courbe donnée de Klein et Smith par le rapport de la valeur d'aimantation de Bloch à la valeur d'aimantation de Weiss pour chaque température après avoir établi $T_B = T_C$, où $T_B$ est la température caractéristique de Bloch et $T_C$ la température de Curie. Dans la figure 1 les valeurs de $I/I_0$ sont portées en fonction de $T/T_C$. La ligne verticale marquée AA′ représente le changement en un point sur la courbe de Klein-Smith, pour des couches de 64 atomes, pour donner un point sur la courbe ajustée pour cette épaisseur.

Puisque la théorie de Klein et Smith a été appliquée pour un simple cristal cubique, on doit choisir un espacement des plans réticulaires pour le nickel à faces centrées pour correspondre à leur simple paramètre du réseau cubique. La distance entre les plans 111 dans du nickel de 2,0 Å a été employée ici. L'adaptation aux données est étonnamment bonne, malgré l'arbitraire de cette hypothèse.

FIG. 2.

Un autre aspect de la théorie de Klein-Smith semble de nature à marquer de s'accorder avec les observations. Par la thermodynamique on s'attendrait à ce que la courbe $I/I_0$ en fonction de $T$ s'approche de l'axe horizontalement à 0° K. L'ajustement arbitraire de la courbe employé par

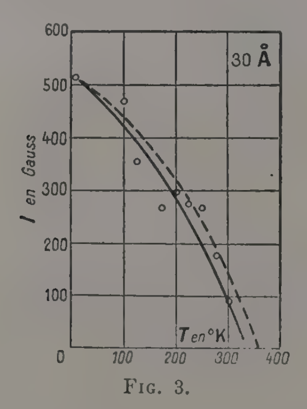



FIG. 3.

Drigo diminue l'inclinaison à $T = 0$ mais ne l'amène pas à une inclinaison zéro.

Les valeurs d'aimantation rapportées ici ont été obtenues en divisant le flux total observé par l'épaisseur de masse rectifiée pour une faible quantité d'oxydation. On n'a pas tenu compte des effets de rugosité décrits dans une étude jointe à celle-ci. En ce qui concerne la résistivité, les films agissent comme si des fissures dans l'ordre de grandeur de 4 Å de profondeur se projettent dans le film. La présence des fissures signifiera que quelques atomes auront un nombre réduit de voisins et qu'une lame unie ne se rapproche pas bien du film à une épaisseur extrêmement petite. Du reste, on ne s'attendrait pas à ce que le comportement ferromagnétique soit aussi fortement affecté que la conduction électrique.

Des mesures représentatives de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour plusieurs épaisseurs différentes sont montrées par les figures 2 à 5. Dans la figure 2 et la figure 3 la courbe de Klein-Smith ne semble pas convenir. Dans ces figures la courbe en tirets est celle de la théorie de Klein-Smith et la courbe pleine est tracée de façon à s'adapter plus étroitement aux données dans le voisinage de la température de Curie. Aux extrémités des basses températures des figures 2 et 3, des courbes devraient être tracées approchant l'axe d'aimantation à une pente zéro, et qui s'adapteraient aussi bien aux données.

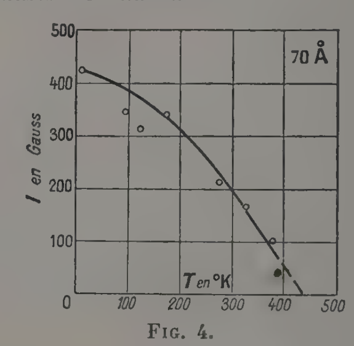



FIG. 4.

Pour la figure 4 et la figure 5, une pente zéro à l'axe d'aimantation semble indiquée. Il semble très probable que des mesures plus précises de 4° K à 90° K avec l'équipement modifié maintenant en construction puissent montrer une pente zéro à 0° K pour des films très fins.

En portant les valeurs de la température de Curie observée en fonction de l'épaisseur on obtient la figure 6. La courbe tracée est celle de la théorie de Klein-Smith. La nécessité d'ajustement telle que par le système de Drigo ne s'applique pas aux températures de Curie, mais la théorie comporte toujours des difficultés similaires. La théorie de Bloch ne peut s'appliquer qu'à une basse température. Fixer la température de Bloch égale à la

température de Curie est un traitement plutôt arbitraire, et cela s'applique aussi à la théorie de Klein et Smith. Néanmoins les points expérimentaux tombent près de la courbe.

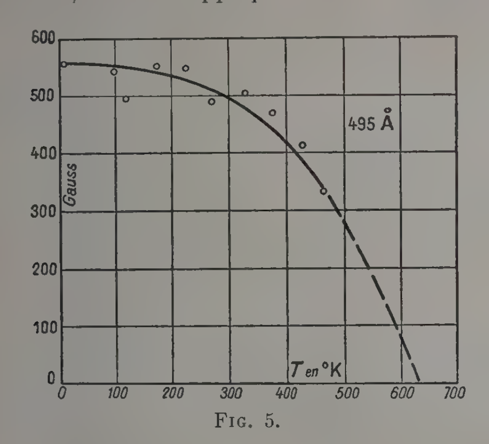



Fig. 5.

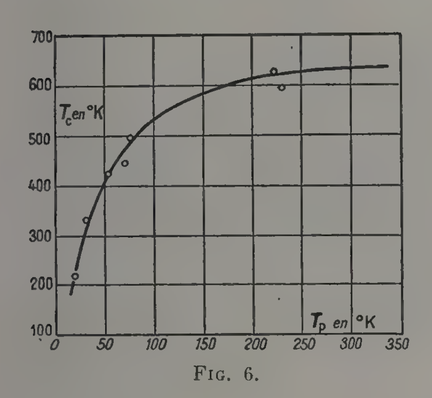



Fig. 6.

Les auteurs tiennent à remercier M. D. E. Cunningham pour les mesures de l'aimantation en fonction de la température.

## DISCUSSION

*M. Néel.* — Avez-vous fait des mesures de forces coercitives pour des films très minces ?

*M. Crittenden.* — Les valeurs de forces coercitives ont été mesurées simultanément avec la saturation de l'aimantation pour chaque température et pour chaque échantillon. Malheureusement, je n'ai pas ici de données sur les forces coercitives. Les valeurs de ces forces pour les couches les plus minces à basse température sont, si je m'en souviens bien, de l'ordre de 50 œrsteds.

*M. Van Itterbeek.* — Je voudrais demander à M. Crittenden s'il a mesuré la température de l'hélium gazeux qui servait à refroidir l'échantillon. — Je pense que la température de ce gaz pouvait être supérieure, de plusieurs degrés, à celle de la température d'ébullition de l'hélium liquide.

*M. Crittenden.* — La température de l'hélium gazeux qui servait à refroidir l'échantillon était mesurée à l'aide d'un thermocouple qui est évidemment très peu sensible aux très basses températures. La plus basse température mesurée était bien d'au moins 10° K.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Klein (M. J.) and Smith (R. S.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 378.
[2] Crittenden (E. C.) Jr. and Hoffman (R. W.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 310.
[3] Drigo (A.), *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 498.
[4] Jensen (H. H.) and Nielsen (A.), *Trans. Danish Acad. Sc.*, 1953, **2**, 3.
[5] Reincke (W.), *Z. Physik*, 1954, **137**, 169.
[6] Collins (L. E.) and Heavens (O. S.), *Phil. Mag.*, 1954, **48**, 283.
[7] Crittenden (E. C.) Jr., Hudimac (A.) and Strough (R. I.), *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 872.
[8] Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 965.
[9] Hoffman (R. W.), Daniels (R. D.) et Crittenden (E. C.), Jr., *Proc. Phys. Soc.*, 1954, B **67**, 497.

# PROPRIÉTÉS DES LAMES ÉVAPORÉES DE TELLURE

Par T. SAKURAI,

Research Institute for scientific measurement, Tohoku University, Sendai, Japon.

**Summary.** — Tellurium films deposited on a substrate kept at room temperature are composed of micro-cristals and amorphous portions ; while those deposited on a hot substrate are well cristallized. Resistivity of the films is much affected by amorphous portions. From the measurements of the infra-red absorption, the energy state of micro-cristal has been found to be nearly the same as that of the bulk cristal. The amorphous deposit seems to change its energy state by absorbing various kind of gas.

Le tellure est considéré comme un semiconducteur ayant une énergie d'activation de 0,34 à 0,38 eV dans la région intrinsèque, et ses propriétés sont de très intéressants sujets dans de nombreux domaines de la Physique. Dans quelques-unes des expériences réalisées pour étudier les propriétés du tellure, des films minces ont été utilisés comme échantillons. On doit noter ici que les propriétés de films obtenus par évaporation thermique sont quelquefois différentes de celles du matériau massif. A partir de ce point de vue j'ai mesuré la résistivité et l'absorption à l'infra-rouge des films de tellure évaporés ; prenant en considération les conditions de dépôt, les traitements, et toutes les autres conditions extérieures, j'ai étudié de quelle manière le comportement du tellure en tant que semi-conducteur pouvait changer dans le cas de films minces.

Le tellure utilisé dans ces expériences était purifié d'abord par un procédé chimique, puis par distillation dans le vide. Les énergies d'activation des échantillons massifs furent obtenus par des mesures de résistivité et furent trouvés égaux respectivement à 0,34 et 0,01 eV dans les domaines intrinsèques et extrinsèques. A partir de tels échantillons, des films furent obtenus par évaporation thermique sur des supports constitués par des plaques de silice, et leur résistivité fut mesurée dans le vide. L'absorption dans l'infra-rouge fut obtenue en mesurant les facteurs de transmission et de réflexion. Dans ces expériences, des plaques polies de KCl et KBr furent utilisées comme support, et les mesures furent effectuées dans l'air sec. La plupart des films utilisés avaient des épaisseurs de 200 à 5 000 Å.

Les propriétés des films évaporés sont très affectées par la température du support pendant la vaporisation. Quand le tellure est déposé sur un support maintenu à la température ambiante, il semble que les atomes arrivés atteignent l'équilibre thermique avec le support par transformation de leur énergie cinétique. Les atomes déposés peuvent se déplacer pour former des micro-cristaux par leur propre énergie ou par celle des atomes arrivant après eux, mais bientôt les énergies nécessaires à ces déplacements seront perdues à travers le support. De plus les films sont tels que les microcristaux sont noyés dans le dépôt amorphe. Comme la résistivité du dépôt amorphe est élevée, le film présentera une résistance élevée. Après la vaporisation, les cristaux grossissent même à la tempé-

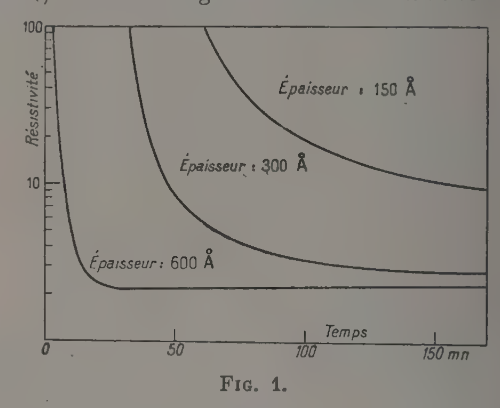



FIG. 1.

rature ambiante, et ainsi la résistance décroît avec le temps et atteint un état d'équilibre comme le montre la figure 1.

En élevant la température, les cristaux augmentent et la résistance décroît avec un retard considérable, pour atteindre finalement un nouvel état d'équilibre, comme le montre la figure 2. Si la température est élevée très lentement, la résistance varie suivant la courbe A-B de la figure 3. En abaissant la température, la résistance augmente non pas le long du parcours A-B mais suivant B-C, indiquant que la croissance des cristaux n'intervient pas. Le parcours B-C est réversible, et aucun retard n'est perceptible, même avec un chauffage rapide. Si on élève davantage la température, cependant, les cristaux croissent à nouveau, et le changement de la résistivité devient irréversible. Dans une variation réversible la résistance du film $R$ doit être donnée par la somme des résistances du microcristal, semiconducteur, et de celle du dépôt amorphe $r$ qui est élevée et possède un

petit coefficient de température. Par conséquent la résistance $R$ peut être exprimée par l'équation :

$$R = A\,e^{\frac{u}{2kT}} + r$$

ou approximativement par :

$$\ln(R - r) = u/2kT + \mathrm{Cte}$$

où $u$ est l'énergie d'activation d'un microcristal qui est supposé avoir la même valeur que celle du

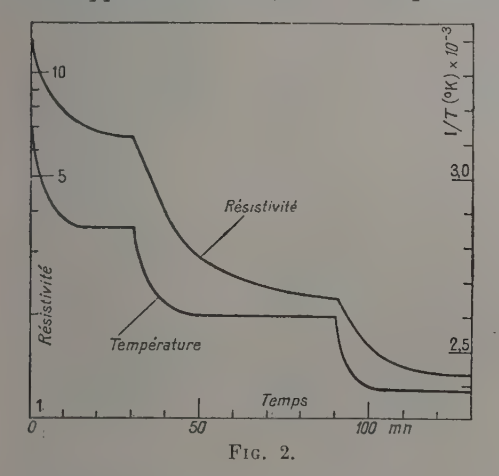



Fig. 2.

métal massif, c'est-à-dire 0,34 eV. C'est ce que la courbe expérimentale suit réellement. Dans les variations réversibles successives, la valeur de $r$

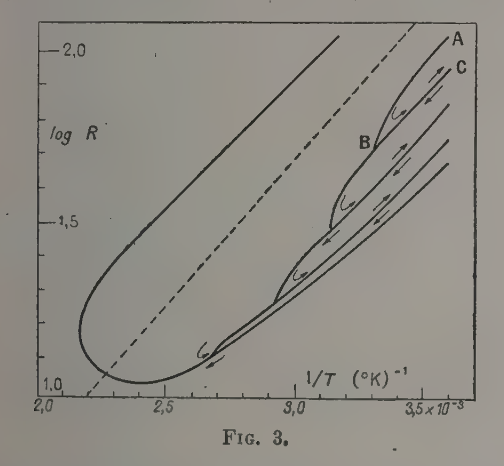



Fig. 3.

croît et approche d'un maximum qui apparaît comme une diminution de l'inclinaison et une augmentation de la courbure dans la figure 3. Ce fait est interprété de la manière suivante : avec la croissance des cristaux se produisent de petits espaces vides dans la partie amorphe. Si la température est portée à 180° C, les espaces vides grandissent rapidement et on constate une rapide augmentation de la résistance. En même temps la cristallisation se poursuit activement et en diminuant la température, on observe la décroissance de $r$ qui approche de la valeur de l'échantillon massif.

De manière à voir si l'effet qui affecte le film dans le traitement par la chaleur peut être obtenu par une autre méthode, les films déposés furent bombardés par un faisceau électronique d'environ 10 000 eV pendant une fraction de minute immédiatement après l'évaporation. Dans ce cas, le changement de la résistivité avec la température est réversible et la constante $r$ est élevée. Ce fait montre que l'énergie nécessaire à la cristallisation ou à la migration des atomes est fournie par l'énergie cinétique des électrons. Pour le confirmer, un film mince fut examiné au microscope électronique. On a ainsi trouvé que les atomes de tellure se déplacent pour former des cristaux et que de petits espaces vides prennent naissance dans le film. On a aussi observé au moyen de la diffraction électronique, que le dépôt amorphe cristallisait rapidement quand il était exposé au faisceau d'électrons.

D'autre part, quand les films sont déposés sur des supports placés à 200° C ou au-dessus, les atomes déposés ont suffisamment d'énergie pour se déplacer et former des cristaux pendant toute la durée de la vaporisation ; de ce fait, la plus grande partie du film est cristallisée. Dans la

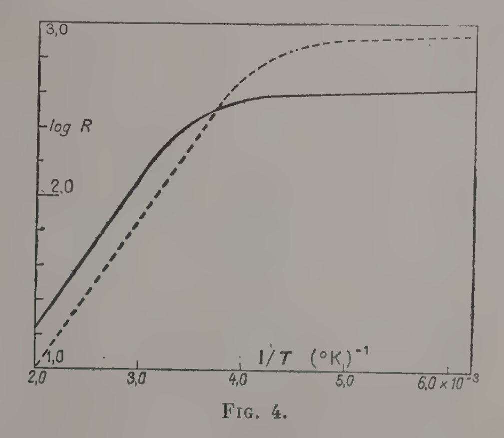



Fig. 4.

figure 4, la courbe log $R$ en fonction de $1/T$, obtenue à partir de films d'une épaisseur de 5 000 Å, est représentée. En comparant la courbe avec celle du métal massif sur la même figure le point de transition du domaine intrinsèque au domaine extrinsèque du film est déplacé vers les hautes températures, mais les énergies d'activation dans les domaines intrinsèques et extrinsèques sont de 0,34 et 0,04 eV ; un excellent accord est donc trouvé entre les deux courbes.

Du fait que le tellure cristallisé a une énergie

d'activation de 0,34 eV dans le domaine intrinsèque, une absorption de la lumière doit prendre place par la transition de la bande pleine à la bande de conduction, finissant à environ 0,34 eV ou 3,6 μ, en longueur d'onde. Par conséquent, en mesurant l'absorption en infra-rouge, l'énergie d'activation des films peut être obtenue sans les

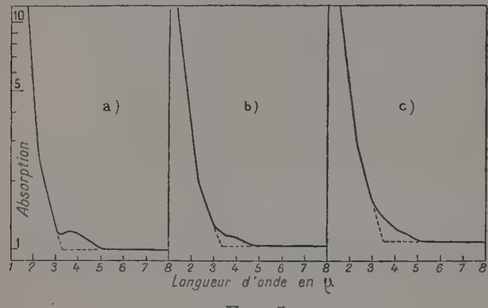



Fig. 5.

chauffer. Dans la figure 5 (*a*) l'absorption relative obtenue est portée en fonction de la longueur d'onde, pour un film bien cristallisé, qui a été déposé sur un support chaud. En prolongeant la pente on obtient la limite d'absorption aux environs de 3,3 μ ou 0,37 eV. Cette valeur est légèrement plus grande que celle obtenue en mesurant la résistivité. Dans cette courbe, on note un petit pic à 3,7 μ ou 0,33 eV. La différence entre la valeur de la limite d'absorption et celle du pic est de 0,04 eV, ce qui correspond à la valeur de l'énergie d'activation dans le domaine extrinsèque. Cependant ce pic peut être attribué à une transition du niveau d'impureté à la bande de conduction. De plus, on trouvera que la courbe se coude à 2,3 μ ou 0,54 eV. Pour ceci, cependant on n'a pas donné d'explication convenable. L'absorption a été mesurée pour les longueurs d'onde de 1 à 18 μ mais la courbe n'est plus représentée au delà de 8 μ car elle est entièrement plate à partir de cette valeur.

Les figures 5 (*b*) et (*c*) illustrent la courbe obtenue à partir de film déposé sur un support froid et qui a subi un traitement thermique, et d'un film déposé sur un support froid et non traité thermiquement.

La comparaison des courbes (*a*), (*b*) et (*c*) montre que les valeurs de la limite d'absorption sont à peu près les mêmes. Elle implique que, d'abord le dépôt amorphe ne présente heureusement pas de forte absorption dans cette région, et ensuite que les microcristaux ont approximativement les mêmes états d'énergie que le cristal massif. Mais, d'après le fait que la limite d'absorption correspondant à la courbe (*c*) n'est pas si aiguë que celle de (*a*), les états d'énergie des microcristaux semblent être légèrement affectés par l'entourage de la portion amorphe. L'indice de réfraction des films évaporés a aussi été mesuré dans cette région, mais on n'en parlera pas sinon pour dire que sa valeur présente, pour des films bien cristallisés, un excellent accord avec celle du métal massif.

Je voudrais ajouter quelques remarques sur le dépôt amorphe. Quand l'air est introduit dans le tube d'évaporation, on note que la résistivité des films partiellement cristallisés change dans des proportions notables. Si la pression de l'air est élevée peu à peu, la résistivité décroît avec le temps et atteint une valeur de saturation pour une pression donnée ; une nouvelle décroissance intervient pour une nouvelle augmentation de la pression. En refaisant le vide, une grande partie de cette diminution demeure inchangée. Les résultats obtenus avec des films d'épaisseurs variées sont reproduits

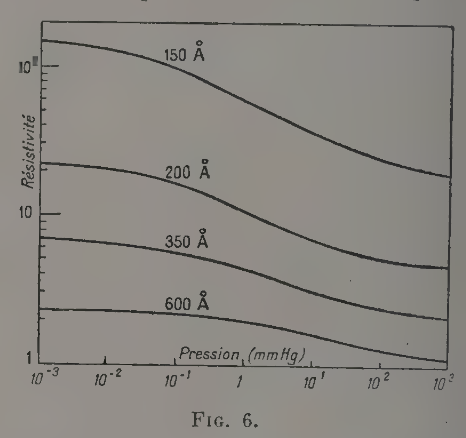



Fig. 6.

sur la figure 6. Comme on le voit sur cette figure, le film le plus fin présente l'effet le plus remarquable. Avec l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le gaz carbonique, on peut observer des effets analogues. Comme un film cristallisé ne présente pas ce phénomène, il est certain que celui-ci est causé par la partie amorphe du film. Cet effet est interprété de la manière suivante : en absorbant le gaz la portion amorphe change ses états d'énergie pour devenir un semi-conducteur. Cependant en ce qui concerne les caractéristiques relatives à cet état il n'y a pas de données pour compléter l'explication ci-dessus, principalement parce qu'il est difficile d'obtenir un film parfaitement amorphe, par une vaporisation exempte de gaz. Il serait désirable de pouvoir élucider ces points par des recherches ultérieures.

---

## DISCUSSION

*M. Savornin.* — Quelle est la température maxima que vous avez utilisée ?

*M. Sakurai.* — 250° C.

*M. Savornin.* — Est-ce que le film se trouve

affecté, ou disparaît même, pour une trop grande élévation de température ?

*M. Sakurai.* — Effectivement. Les films qui ont été projetés sur un support maintenu chaud pendant la projection sont très stables, mais les films déposés à température ambiante sont instables et semblent se réévaporer à haute température.

*M. Savornin.* — C'est ce que j'ai observé aussi avec des lames minces d'aluminium.

*M. Mayer.* En ce qui concerne la faible valeur (0,04 eV) de l'énergie d'activation et de l'interprétation donnée par M. Sakurai, selon laquelle ce serait l'énergie correspondante à la transition à partir d'un niveau d'impureté, je voudrais signaler le travail de M. Suhrmann et M. Schnakenberg (*Z. Physik*, 1942, **119**, 287) qui, lors d'expériences très soignées, ont trouvé de faibles valeurs de même ordre, en étudiant les processus de réarrangements dans diverses couches minces métalliques, en mesurant les variations de résistance ; mais ils interprètent différemment ces faibles valeurs.

*M. Sondheimer.* — Il semble surprenant qu'il y ait une relation étroite entre la valeur Θ relative au tellure, qui dépend des propriétés d'un réseau cristallin parfait et l'énergie d'activation de 0,04 eV dans le domaine extrinsèque qui est liée avec la position des niveaux d'énergie des impuretés.

*M. Dufour.* — Je demande à M. Sakurai l'ordre de grandeur de l'intensité du courant du faisceau électronique utilisé pour le bombardement de la couche de tellure afin de provoquer la cristallisation.

*M. Sakurai.* — Dans un tube de 12 cm de diamètre, le courant total d'électrons était égal à 1 mA, donc la densité du faisceau électronique était assez faible.

*M. Blackman.* — Les expériences de diffraction électroniques effectuées récemment par M. Newman, à l'Impérial College, montrent que le tellure en couches minces possède des propriétés très proches de celles de l'antimoine. Il apparaît sous deux formes : amorphe et cristalline. La forme amorphe prédomine dans la première couche déposée et la couche épaisse est surtout cristalline. La forme amorphe semble se transformer lentement en forme cristalline même à température ambiante.

# MODULATION DE LA CONDUCTANCE D'UNE COUCHE MINCE DE TELLURE PAR UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Par Lucien GODEFROY,
Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure, Paris.

**Summary.** — The conductivity of a thin layer of tellurium is modulated by a transverse electric field. The temperature dependance of this modulation gives some informations about the energy of the surface states.

La conductivité d'un échantillon de semi-conducteur s'explique par la présence de porteurs libres : électrons ou trous qui se déplacent sous l'effet du champ électrique. Si l'on peut modifier la densité de ces porteurs par un artifice quelconque on doit s'attendre à trouver une variation de la conductivité. Le moyen utilisé ici consiste à prendre le spécimen étudié comme plateau d'un condensateur chargé, c'est-à-dire à appliquer un champ électrique transversal. La charge induite se localisant en surface il est nécessaire de réduire l'épaisseur du spécimen, c'est-à-dire d'opérer sur des couches minces.

**Historique.** — Cet effet fut observé dès 1928 par Lilenfeld sur CuS. En 1935 G. Liandrat le prévoyait théoriquement dans des conférences faites au Collège de France. Plus récemment Shockley a retrouvé théoriquement et expérimentalement [1] l'effet sur du germanium évaporé sur un isolant. Les résultats de Shockley permettaient à Bardeen de vérifier sa théorie selon laquelle une partie des charges reste localisée dans des pièges de nature diverse appelés « états de surface ». En 1951, au Laboratoire de l'E. N. S., Lagrenaudie et Liandrat [2] mettaient en évidence et mesuraient l'effet sur le tellure et la molybdénite en utilisant une technique de mesure en alternatif. Depuis une étude méthodique a été entreprise sur le tellure et le germanium.

Le tellure a retenu notre choix pour diverses raisons : c'est un corps simple semi-conducteur, facilement obtenu en couche mince par évaporation sous vide. L'étude par la diffraction électronique montre que ces couches sont cristallisées et que les cristaux sont orientés même sur des supports amorphes. Il en résulte une baisse moins importante de la mobilité par l'évaporation : ainsi avec le tellure la mobilité passe de 500 cm²/volt-sec. sur des spécimens massifs à 100 cm²/volt-sec sur des lames minces, tandis que pour le germanium les valeurs correspondantes sont 4 000 et 40.

**Technique expérimentale.** — L'appareil utilisé est schématisé ci-dessus (*fig.* 1). On mesure la résistance du tellure déposé sur du mica ; le champ électrique est établi par une contre-électrode métallique. $S$ étant la conductance de surface et $V$ la tension de contre-électrode, on posera

$$S = S_0(1 + kV).$$

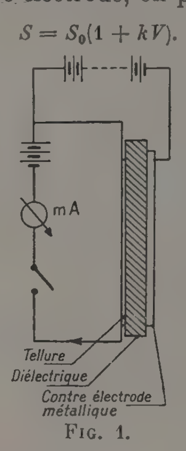


Fig. 1.

Plusieurs techniques sont possibles pour la mesure de $S_0$, $k$.

a) Méthode directe en continu. — Elle est conforme au schéma ci-dessus : on mesure $i$ pour diverses valeurs de $V$ : cette méthode présente l'inconvénient de ne pas éliminer les phénomènes de redressement aux contacts métal semi-conducteur et de donner souvent lieu à des courants de fuite. Toutefois elle reste utile pour étudier les phénomènes de relaxation qui seront exposés ci-dessous.

b) Méthode par démodulation synchrome. — Elle correspond au schéma ci-contre (*fig.* 2).

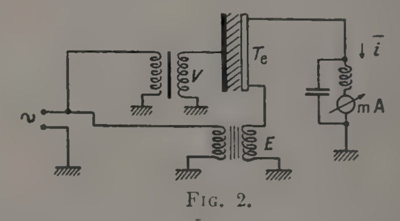


Fig. 2.

Le courant qui traverse le spécimen est donné par ($E$ faible devant $V$)

$$i = \frac{SE}{G} = \frac{S_0}{G} E(1 + kV).$$

Si $E$ et $V$ sont des tensions alternatives de même fréquence il apparaît une composante continue $\overline{i} = k\frac{S_0}{G}EV\cos\varphi$ qui permet d'atteindre $k$. Cette technique rapide et simple, élimine les effets de redressement au contact, mais il peut y avoir un léger doute sur le facteur cos φ.

*c*) Méthode quadratique. — La contre-électrode étant métallique et n'étant parcourue par aucun courant est équipotentielle, au contraire, la lame de tellure a son potentiel qui varie d'une extrémité à l'autre (*fig.* 3) ; en considérant le condensateur comme une suite de condensateurs élémentaires en série on trouve par intégration que la formule à utiliser est la suivante :

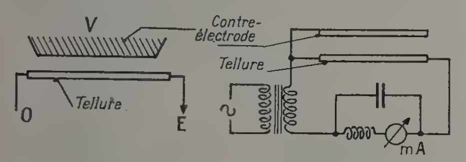



Fig. 3.

$$S = S_0(1 + k(V - E/2)).$$

En particulier dans le montage de la figure 3, où l'on relie directement la contre-électrode à une extrémité de la lame de tellure on a un courant

$$i = \frac{S_0}{G}E(1 - kE/2)$$

ayant une composante continue $\overline{i} = \frac{kS_0}{G}\frac{E^2}{2}$. L'étude des variations de $i$ en fonction de $E$ permet d'atteindre $k$. Cette méthode a sur la précédente l'avantage de ne nécessiter qu'une source de courant.

*Remarque.* — La méthode de démodulation synchrone telle qu'elle est décrite ci-dessus doit être corrigée d'un facteur quadratique, ce qui donne

$$\overline{i} = \frac{kS_0}{G}\left[EV\cos\varphi - \frac{E^2}{2}\right]$$

la mesure simultanée de la pente de la droite représentant i est fonction de $V$ et de l'intensité pour $V$ nul fournit un contrôle pour $k$ :

$$p = k\frac{S_0}{G}E\cos\varphi \qquad i_0 = \frac{k}{G}\frac{S_0E^2}{2}.$$

**Résultats.** — Les résultats obtenus sur 3 spécimens étant concordants, nous nous bornerons à indiquer ceux relatifs à l'un d'entre eux (1).

Les expériences ont été menées sur des dépôts circulaires de tellure de 10 mm de diamètre, les électrodes étaient en graphite de 2,4 mm de diamètre et les prises de potentiel étaient distantes de $2b = 4$ mm. Dans ces conditions les relations liant la résistance $R$ de l'ensemble celle $R'$ de la partie entre sondes et la conductance de surface $S$ sont :

$$RS = 0{,}635 \text{ et } R'S = 0{,}134.$$

On a obtenu :

$$S = 5.10^{-7}\ \text{ohm}^{-1} \text{ à } 77^0\ \text{K}$$
$$S = 5.10^{-6}\ \text{ohm}^{-1} \text{ à } 300^0\ \text{K}.$$

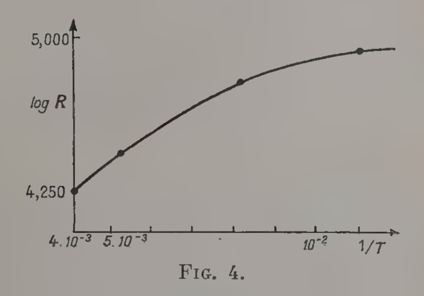



Fig. 4.

La variation de conductivité en fonction de la température est donnée par la figure 4 où l'on trace Log $R$ en fonction de $1/T$.

Les mesures effectuées par la méthode en courant continu permettent de fixer le sens de l'effet : Si la contre-électrode est portée à un potentiel supérieur à celui de la lame de tellure la résistivité est augmentée, donc dans $S = S_0(1 + kV)$, $k$ est négatif.

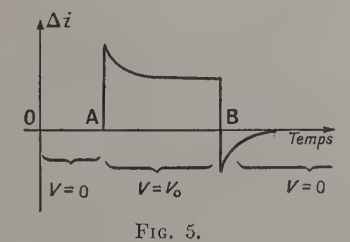



Fig. 5.

Les méthodes en continu ont permis de mettre en évidence un effet de retard à l'établissement du phénomène déjà signalé sur l'oxyde de cuivre et le sélénium par Zückler [3] (*fig.* 5).

Si on applique brusquement la tension $V$ sur la contre-électrode (point A) et qu'on la maintient constante, la variation de courant $\Delta i$ décroît lentement en fonction du temps avant de se stabiliser. Si après stabilisation on coupe brusquement la tension $V_0$ (point B) il apparaît une variation $\Delta i$ en sens inverse qui s'annule lentement en fonction du temps. Le temps de retour à l'équilibre est de l'ordre de 7 à 8 minutes pour du tellure évaporé sur mica, et de 20 minutes pour du tellure évaporé sur titanate de baryum, ceci à la température ordi-

(1) Les mesures ont été faites au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure par l'auteur et Mme M. T. Bernard.

naire. Le rapport $(\Delta i)_{max}/(\Delta i)_{equil}$ vaut alors de 1,5 à 2. A la température de l'azote liquide le phénomène semble avoir totalement disparu.

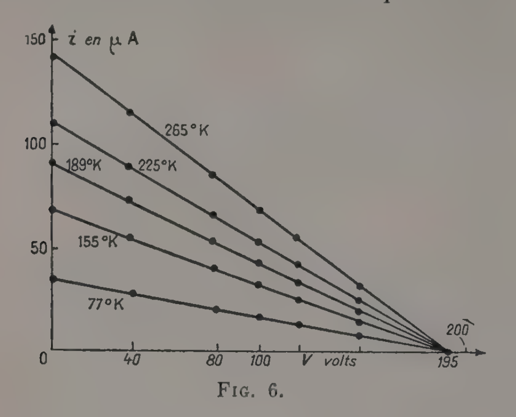


Fig. 6.

Deux explications paraissent possibles. On peut admettre que parmi les états de surface il en existe un certain nombre qui sont lents à venir à l'équilibre (on a mis en évidence de tels états avec une durée de 1 seconde sur le germanium), la durée relativement grande nécessaire pour atteindre l'équilibre pouvant s'expliquer par le fait que la surface intéressée est en contact avec le diélectrique.

On peut admettre aussi que c'est le diélectrique lui-même qui tarde à se mettre à l'équilibre : on expliquerait ainsi la plus grande durée constatée sur le titanate qui est ferroélectrique en invoquant le temps nécessaire pour tourner les domaines.

Les mesures faites en courant alternatif de fréquence 50 ne sont pas perturbées par ces phénomènes de retard mais elles ne peuvent donner que la valeur initiale $(\Delta i)_{max}$ et non la valeur $(\Delta i)_0$ à l'équilibre.

La linéarité, admise ci-dessus, pour la loi : $S = S_0\ (1 + kV)$ a été vérifiée dans un large domaine pour les tensions $V$.

La figure 6 représente les variations de $\bar{i}$ (méthode par démodulation synchrone) obtenues pour $E$ constant et $V$ variable à différentes températures, pour un échantillon sur support de mica. La valeur extrême 150 volts pour $V$ correspond à un champ électrique de $10^5$ volts/cm et une charge superficielle de 0,08 microcoulombs/cm². Pour des échantillons évaporés sur titanate la linéarité a été vérifiée jusqu'à des champs de 6 000 volts/cm correspondant à des charges de 1,5 microcoulomb/cm².

Les valeurs $\frac{kS_0}{G}$ mesurées à diverses températures sont données par le tableau I.

TABLEAU I

| $T^o$ Kelvin | 77 | 114 | 155 | 189 | 225 | 245 | 263 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{kS_0}{G} \times 10^9$ volt⁻¹ ohm⁻¹ | 4,96 | 7,50 | 10,2 | 14,6 | 18,1 | 20,3 | 21,6 |

Pour comparer les échantillons entre eux il a paru commode d'introduire une grandeur ayant les dimensions d'une mobilité en posant :

$$\Delta S = S - S_0 = \mu Q$$

où $Q$ est la charge par unité de surface du diélectrique. $k$ et $\mu$ sont liés par :

$$\mu = \frac{kS_0}{C} = \frac{kS_0}{G} \times \frac{G}{C}$$

où $C$ est la capacité par unité de surface : $G$ et $C$ sont deux facteurs ne dépendant que de la forme, des dimensions du spécimen et de la nature du diélectrique. Les valeurs de $\mu$ sont données au tableau II.

TABLEAU II

| $T$ | 77 | 100 | 114 | 155 | 193 | 225 | 245 | 263 | ° Kelvin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ | 5,9 | 7,8 | 9,0 | 12,5 | 17,4 | 21,8 | 24,4 | 26,0 | cm²/volt-sec. |

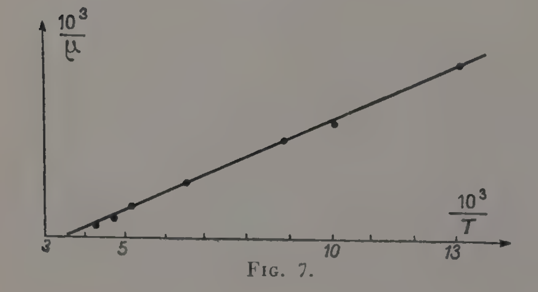


Fig. 7.

La variation de $\mu$ en fonction de $T$ a été précisée en portant $1/\mu$ en fonction de $1/T$ : les points s'alignent sensiblement, ce que suggérait la théorie [*fig.* 7].

**Essai d'interprétation théorique.**

La figure 8 (*a*) représente le schéma des bandes d'énergie en l'absence de champ électrique. Quand on applique un tel champ, le schéma se déforme et prend l'aspect (*b*) On appellera $\delta$ et $\eta$ les énergies

séparant le sommet de la bande pleine du niveau de Fermi et des éventuels états de surface. Si l'on connaît $\delta$ en chaque point il est possible de calculer la densité de porteurs libres (supposés d'un seul type) en ce point, soit $\rho(\delta)$ cette densité que nous n'expliciterons pas pour l'instant.

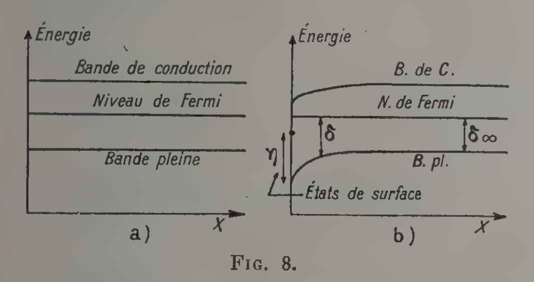



FIG. 8.

Partons de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\delta}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\varepsilon}\rho(\delta)$$

d'où l'on tire :

$$\left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi e}{\varepsilon}\int_{\delta}^{\delta_\infty}\rho(\delta)\, d\delta$$

et calculons la conductivité de surface :

$$S = \mu_0 \int_0^\infty \rho(x)\, dx.$$

$$S = \frac{\mu_0 \varepsilon}{4\pi e}\int_0^\infty \frac{d^2\delta}{dx^2}dx = \frac{\mu_0\varepsilon}{4\pi e}\delta'_0$$

$$= \mu_0\left(\frac{\varepsilon}{2\pi e}\right)^{1/2}\left[\int_{\delta_0}^{\delta_\infty}\rho(\delta)\, d\delta\right]^{1/2}$$

expression qui donne $S$ en fonction de $\delta_0$.

Calculons le champ électrique au voisinage de la surface. Si $N$ est le nombre d'états de surface par unité de surface ces états portent la charge superficielle :

$$Nef(\delta_0, \eta), \quad \text{où} \quad f(\delta_0, \eta)$$

est une fonction que nous expliciterons ci-dessous. Soit $Q$ la charge par unité de surface du diélectrique, le champ s'exprime de deux façons différentes :

$$E = \frac{4\pi}{\varepsilon}[eNf(\delta_0, \eta) + Q] = \frac{1}{e}\delta'_0$$

d'où :

$$Q = -Nef(\delta_0, \eta) + \frac{\varepsilon}{4\pi e}\delta'_0$$

$$Q = -Nef(\delta_0, \eta) + \frac{S}{\mu_0}$$

équation donnant $Q$ en fonction de $\delta_0$.

Les deux expressions de $S$ et $Q$ en fonction de $\delta_0$ permettent après avoir explicité $\rho(\delta)$ et $f(\delta_0, \eta)$ de tracer la courbe $S$ fonction de $Q$, et plus spécialement d'évaluer $\Delta S$ pour les faibles valeurs de $Q$.

Si l'on pose :

$$\frac{S}{\mu_0} = F(\delta_0)$$

on a :

$$\frac{1}{\mu_0}\frac{dS}{dQ} = \frac{F'(\delta_0)}{-Nef'(\delta_0) + F'(\delta_0)}.$$

Comme on a déja posé :

$$\Delta S = \mu \Delta Q$$

il vient :

$$\frac{\mu_0}{\mu} = -Ne\frac{f'(\delta_0)}{F'(\delta_0)} + 1.$$

$\delta_0$ devant être pris égal à la valeur qu'il a pour $Q = 0$ c'est-à-dire tel que :

$$F(\delta_0) = Nef(\delta_0).$$

Dans le cas où il n'y a qu'un seul type de porteurs et où $kT$ est négligeable devant la largeur de la bande interdite on peut prendre :

$$\rho(\delta) = 2Me\left[\exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\delta_\infty}{kT}\right)\right]$$

avec

$$M = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

d'où :

$$F(\delta_0) = \left(\frac{\varepsilon MkT}{\pi}\right)^{1/2}\left\{\begin{array}{c}\exp\left(-\frac{\delta_0}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\delta_\infty}{kT}\right) \\ + \frac{\delta_0 - \delta_\infty}{kT}\exp\left(-\frac{\delta_\infty}{kT}\right)\end{array}\right\}^{1/2}$$

dans les mêmes conditions on prendra pour $f$ la fonction de Fermi-Dirac :

$$f(\delta_0, \eta) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\delta_0 - \eta}{kT}\right)}.$$

La valeur de $\delta_0$ telle que $F(\delta_0) = Nef(\delta_0)$ est voisine de $\eta$, en évaluant le rapport des dérivées en ce point il vient :

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 1 + \frac{\eta}{kT}$$

où l'on a supposé que $\delta_\infty$ était très petit devant $kT$ et que $\exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right)$ était négligeable devant $\exp\left(-\frac{\delta_\infty}{kT}\right)$.

Les mesures ont donné les résultats suivants : à 77° K

$\mu_0 = 100 \quad \mu = 6$ cm²/volt sec $\rightarrow \eta = 0{,}1$ eV

à 300° K

$\mu_0 = 150 \quad \mu = 30$ cm²/volt sec $\rightarrow \eta = 0{,}1$ eV.

Il y a entre ces résultats un accord qui paraît bon

mais dont la validité est limitée par la faible précision des mesures de $\mu_0$.

Il n'en reste pas moins qu'il y a là un moyen d'atteindre un ordre de grandeur pour l'énergie des états de surface pour une couche mince semiconductrice.

**Applications.** — Outre l'intérêt que présente cet effet pour la compréhension de la conductivité et du rôle des états de surface, il permet de concevoir quelques appareils susceptibles d'application : on peut envisager de construire des amplificateurs puisque la tension de contre-électrode permet de contrôler sans débiter, le courant dans le semiconducteur. On a même construit aussi des démodulateurs synchromes sur le principe même décrit dans les procédés de mesure.

Une autre voie intéressante est l'étude du diélectrique. C'est en effet la charge donc l'induction électrique qui intervient et il est possible d'atteindre les relations $D$ fonction de $E$. Des expériences ont été faites sur le titanate de baryum qui est ferroélectrique : l'effet est augmenté puisque la constante diélectrique est plus forte (3 000 à 5 000, contre 7 pour le mica) la mobilité apparente est beaucoup plus réduite.

Du fait de la ferroélectricité du titanate on s'attend à trouver des cycles d'hystérésis : ils furent effectivement tracés mais le phénomène n'est pas simple et se complique d'effets dus en partie à la rugosité des céramiques utilisées.

## DISCUSSION

*M. Néel.* — Quelle est l'influence de la température sur la constante de temps qui régit la diminution du courant avec le temps ?

*M. Godefroy.* — A la température de l'azote liquide, on ne constate pas de décroissance du courant avec le temps. Aucune étude n'a été faite à des températures intermédiaires.

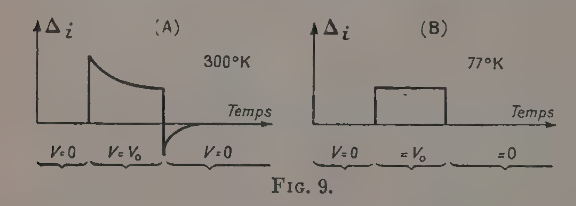



Fig. 9.

*M. Nifontoff.* — Je voudrais signaler une analogie possible entre les retards à l'établissement de l'équilibre observés par M. Godefroy et les phénomènes d'hystérésis observés dans les mesures de conductivité de contacts métal-semiconducteur. En ce qui concerne les phénomènes d'hystérésis, j'ai proposé une explication basée sur la diffusion d'ions d'impuretés sous l'action du champ appliqué. Le fait que M. Godefroy ne trouve pas de retards à l'établissement de l'équilibre à basse température pourrait être cité en faveur de cette hypothèse.

*M. Van Itterbeek.* — Dans quel sens avez-vous comparé les résultats obtenus pour le tellure à ceux relatifs au germanium en ce qui concerne les constantes de temps observées ?

*M. Godefroy.* — Je n'ai parlé des états de surface du germanium qui mettent une seconde pour venir à l'équilibre que pour signaler qu'on a déjà rencontré un phénomène analogue de retard, mais il ne saurait être question de comparer les ordres de grandeur (1 seconde pour Ge et plusieurs minutes pour Te).

*M. Néel.* — Dans cet effet de diminution du courant avec le temps, avez-vous essayé de dissocier l'effet du temps de passage du courant de l'effet du temps d'application de la tension $V$ ?

*M. Godefroy.* — Non. De tels essais n'ont pas été entrepris.

*M. Godefroy.* — Je signalerai que l'épaisseur de tellure utilisée est relativement grande, de l'ordre de 100 à 1 000 Å. Il serait intéressant d'avoir une épaisseur plus faible, de l'ordre de la profondeur de la charge d'espace, pour bloquer tous les électrons, à supposer que la structure reste la même.

*M. Aron.* — N'est-il pas possible de modifier systématiquement les états de surface, par exemple par projection d'un dépôt métallique ou semiconducteur très mince (granulaire) à la surface ?

*M. Godefroy.* — Je n'ai pas fait d'étude systématique sur les modifications des états de surface. Ce serait d'autant plus difficile ici que la surface étudiée est en contact avec un diélectrique.

*M. Mayer.* — En réponse à la question de M. Aron concernant les travaux expérimentaux sur la détermination exacte des états de surface, je voudrais signaler que nous sommes en train d'effectuer, à Claustal, des mesures par des procédés optiques.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, p. 29-31.
Shockley, *Phys. Rev.*, 1948, 7, 232-233.

[2] Aigrain (P.), Lagrenaudie (J.), Liandrat (G.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 587-588.

[3] Zuckler (K.), *Z. Physik*, 1953, **136**, 40.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 17, MARS 1956, PAGE 283.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES DES LAMES MINCES D'ALUMINIUM

Par J. SAVORNIN et Mme F. SAVORNIN.

**Summary.** — The thermoelectric properties of thin Aluminium films evaporated on glass bases have been studied. The junctions of two Constantan-Copper thermocouples are fastened on both ends of the layer ; a potentiometer indicates the e.m.f. of the Aluminium/Copper thermocouple. The samples thicker than 100 millimicrons show about the same thermoelectric power as the massive metal itself. A non important "thermal evolution" appears sometimes. The thermoelectric Voltage of films, the thickness of which is comprised between 10 and 100 millimicrons, rises suddenly up to 0,1 V, for temperatures increasing with the thickness of the sample. A similar rise is observed when the thin film is connected to silver wires.

1. **Description du montage.** — Nous avons étudié le pouvoir thermoélectrique de lames minces d'Al déposées sur une lame de verre par vaporisation thermique dans le vide. Les lames de verre avaient pour dimension 20 × 100 mm, les lames d'Al, 7 × 85 mm ; on fixait par serrage sur chaque extrémité de la couche mince une soudure d'un couple cuivre-constantan dont l'autre soudure plongeait dans la glace fondante (*fig.* 1).

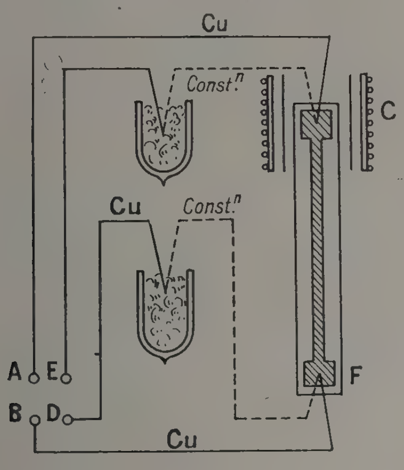



Fig. 1.

Le fil de cuivre formait avec la lame un couple dont un potentiomètre mesurait, sans débit, la f. e. m. (entre les bornes A et B). Un autre potentiomètre permettait, par la manœuvre d'un commutateur, de mesurer les températures de la soudure chaude C (entre les bornes A et E) et de la soudure froide F (entre B et D).

La partie supérieure de la lame CF était disposée à l'intérieur d'un petit four formé d'un tube de laiton introduit dans un cylindre en pyrex, autour duquel était bobiné un enroulement de fil de nichrome recouvert d'amiante. Le four chauffait la soudure chaude à des températures pouvant atteindre 400° ; la température de la soudure froide ne s'élevait que de quelques degrés au-dessus de l'ambiance.

Nous avons étudié des lames dont les épaisseurs équivalentes variaient d'une dizaine à plusieurs centaines de millimicrons ; ces épaisseurs étaient mesurées par pesée ou évaluées par mesure du coefficient de transmission optique.

2. **Étude des couples : lame mince d'Al/fil de cuivre pur.** — Le montage a servi au préalable à mesurer les f e m. de couples formés de notre fil de cuivre et de fils d'aluminium de pureté variable. Des fils de qualité A5 (99,5 % de pureté) et A 99 (99,99 % de pureté) nous ont donné très sensiblement le même pouvoir thermoélectrique entre 0 et 300°, représenté en microvolts (avec une erreur de 4 à 5 μV au maximum) par la formule :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = 3{,}29 + 8{,}5\ 10^{-3}\,t$$

(courbe en tirets de la figure 2).

*a*) Lames minces d'épaisseur supérieure a 100 mμ. — Ce sont des lames continues, opaques à la lumière. Elles présentent des valeurs du pouvoir thermoélectrique voisines de celles du métal massif, en général un peu supérieures. Par exemple, la lame n° 11 d'épaisseur 310 mμ donne entre 0 et 250° (*fig.* 2) un pouvoir bien représenté par la formule

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = 3{,}95 + 7{,}0\ 10^{-3}\,t.$$

Aux températures supérieures à 250°, le pouvoir augmente un peu plus rapidement que ne l'indique la formule linéaire (celle-ci donne 1 500 μV à 300° ; valeur observée : 1 540).

Les lames n'ont pas montré d'évolution en fonction du temps : cette évolution est sans doute assez rapide pour être pratiquement terminée lorsque l'on a sorti la lame du vide, établi les connexions, enfin échauffé graduellement la soudure chaude (ce

qui nécessite en tout plus d'une heure) [1]. Par contre, on observe souvent une évolution thermique : des élévations successives de température de la soudure chaude fournissent parfois des valeurs légèrement différentes de la f. e. m. Cette f. e. m. se rapproche ainsi en général de la valeur donnée par le métal massif, sans que ce soit une règle absolue.

*b*) Lames d'épaisseur équivalente comprises entre 10 et 100 mμ. — Ces lames présentent, jusqu'à des températures de l'ordre de 150°, un pouvoir thermoélectrique semblable à celui des lames plus épaisses : nous n'avons pas trouvé de relation entre les épaisseurs et les petits écarts de l'ordre de 2 à 3 % que l'on rencontre d'une lame à l'autre.

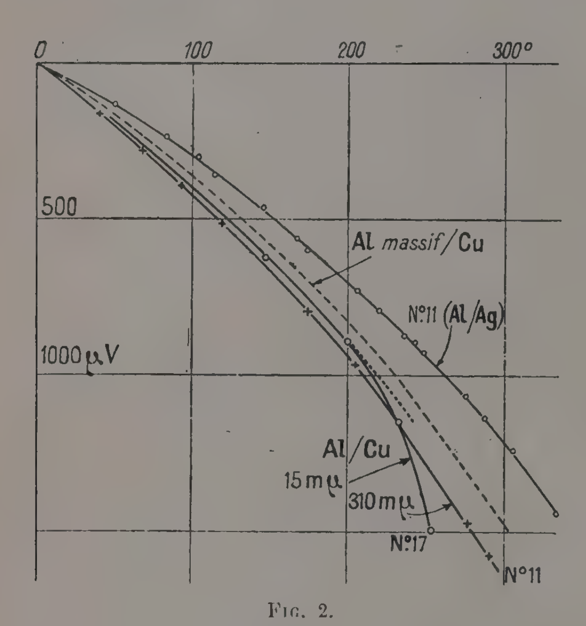



Fig. 2.

Par contre, nous avons observé sur certaines lames (par exemple le n° 17, fig. 2) une augmentation rapide de la f. e. m. lorsque la température augmente ; la courbe s'écarte de l'allure régulière représentée en pointillé, et atteint brutalement de grandes valeurs. Nous avons pensé au début à un accident fortuit (desserrage des contacts) ou à une modification chimique (oxydations), mais ces variations se produisent régulièrement, bien qu'à des températures assez différentes. Pour éliminer l'altération possible du cuivre, nous avons continué nos mesures en employant l'argent (en fil) comme métal de référence.

[1] Des lames étudiées *deux ans* après leur préparation ont donné sensiblement le même pouvoir thermoélectrique qu'avant cette longue exposition à l'air.

3. **Pouvoir thermoélectrique de couples : lame mince d'Al/fil d'Ag.** — Le pouvoir thermoélectrique d'une lame épaisse est plus faible pour le couple Al/Ag que pour le couple Al/Cu : la figure 2 montre l'allure de la f. e. m. pour la lame n° 11, elle est encore parabolique, avec :

$$\frac{dE}{dt} = 2{,}50 + 9{,}6\ 10^{-3}\ t.$$

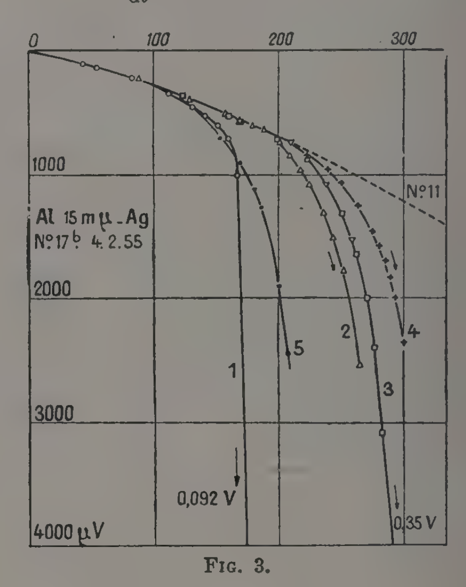



Fig. 3.

Pour les lames minces, on retrouve les augmentations brutales de f. e. m. : la figure 3 montre par exemple les courbes obtenues au cours de cinq chauffages successifs de la soudure chaude d'une lame de 15 mμ d'épaisseur (n° 17 *bis*). On a tracé sur le même diagramme la courbe donnée par la lame épaisse n° 11 (310 mμ).

Lors de la première élévation de température de la soudure chaude (branche 1) la f. e. m. a suivi l'allure normale jusque vers 100° puis a augmenté rapidement, pour atteindre près d'un *dixième* de volt à 176° ; en même temps, la résistance de la lame augmente beaucoup et les mesures sont de moins en moins précises. La puissance fournie augmente peu. Ayant laissé refroidir le four, on a repris une nouvelle montée de température de la soudure chaude : la f. e. m. a suivi la valeur des lames épaisses jusque vers 190°, augmentant anormalement à partir de cette valeur (branche 2). Au cours des chauffages ultérieurs, les « décrochements » successifs ont eu lieu vers 210, 200, 130°.

Il arrive quelquefois que, si l'on continue à chauffer au cours d'un décrochement, la f. e. m. retombe à sa valeur normale, pour donner lieu ensuite à un autre décrochement (*fig.* 4, lame d'épaisseur 20 mμ).

Les lames très minces donnent toutes de ces « décrochements », dont les températures semblent

en moyenne d'autant plus élevées que les lames sont plus épaisses. La figure 5 montre ainsi les f. e. m. mesurées sur des lames d'épaisseur croissante, elles s'écartent de la courbe « normale » pour des températures allant de 210 à 320° pour une épaisseur de 15 mμ, de 280 à 350° pour 37 mμ, 390° pour 90 mμ ; aucun écart avant 400° pour les épaisseurs supérieures à 100 mμ. On ne peut guère pousser au delà de 400° la température de la soudure chaude : vers ces températures, les lames épaisses se craquèlent ou se décollent de leur support, les lames très minces s'altèrent.

Enfin, nous avons recuit certaines lames pendant plusieurs heures en les portant à des températures de l'ordre de 380°. Les mêmes phénomènes se reproduisent.

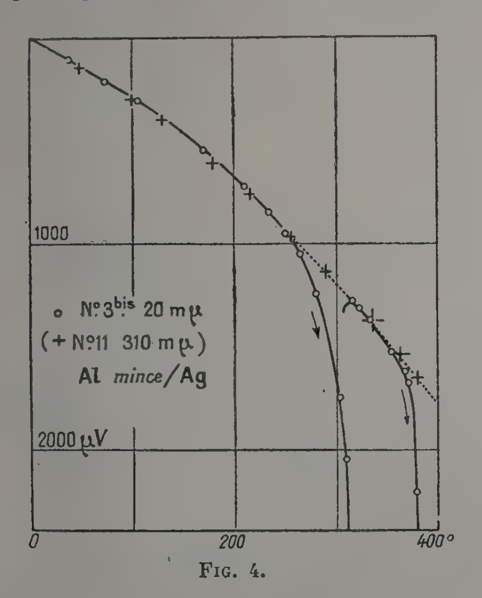



Fig. 4.

4. **Conclusion.** — Comme nous l'avons indiqué, il semble difficile d'expliquer les phénomènes décrits par une transformation *chimique* telle qu'une oxydation, puisque l'on retrouve *toujours* les f. e. m. initiales aux températures inférieures à 150 ou 200°. Peut-être faut-il invoquer des changements de structure ? Les augmentations brusques du pouvoir thermoélectrique rappellent les variations de résistance observées sur des lames minces d'autres métaux que l'aluminium.

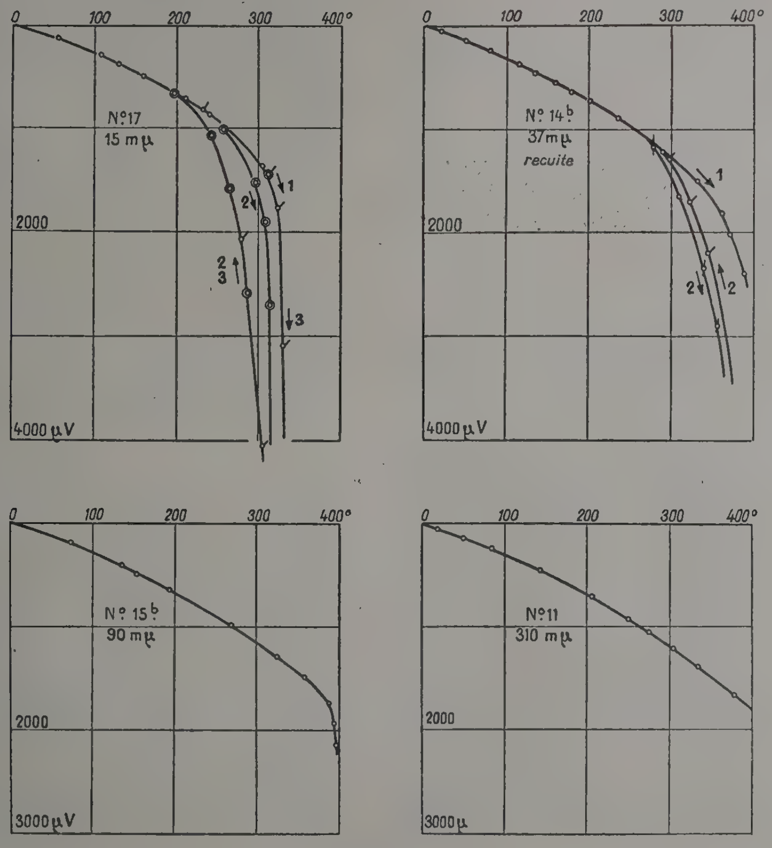



Fig. 5.

D'un autre côté, les grandes valeurs du pouvoir thermoélectrique caractérisent les corps semi-conducteurs. Les variations brutales s'expliqueraient alors par une modification de structure des dépôts : le métal s'agglomérant en grains plus importants, ce qui laisserait apparaître les propriétés du « tapis semi-conducteur ».

Nous nous sommes proposé d'étudier les lames minces d'aluminium dans le vide même où elles sont préparées, en vaporisant le métal sur des lames de verre munies aux extrémités d'une couche épaisse d'argent thermique sur laquelle est pris le contact du couple argent-constantan. Mais nous avons constaté des différences de température entre la soudure lame d'Ag-lame d'Al et le contact lame d'Ag-Ag massif. Pour nous affranchir de cette cause d'erreur, nous avons mis au point un appareillage dans lequel les contacts sont amenés sur les extrémités de la lame mince d'Al, dès après son dépôt, par rotation à l'intérieur de la cloche à vide. Les mesures sont actuellement en cours.

---

## DISCUSSION

*M. Sondheimer.* — Vous avez parlé du pouvoir thermoélectrique de l'aluminium massif. Or on sait que ce pouvoir dépend fortement du degré d'impureté de l'échantillon.

*M. Savornin.* — Je ne donne ici que des valeurs moyennes ; il est certain que lorsque l'échantillon est en lame mince il comporte pas mal d'oxyde.

*M. Sondheimer.* — Vous dites que vous n'avez pas trouvé une loi simple pour la variation avec l'épaisseur.

*M. Savornin.* — En effet. Cette variation est d'ailleurs très faible comme vous avez pu le voir.

*M. Sondheimer.* — Je voudrais suggérer, mais très prudemment, que la différence (peu considérable) entre le pouvoir thermoélectrique de l'aluminium à l'état massif et à l'état de couche mince, aux températures ordinaires, pourrait être due à un petit effet de libre parcours, car le libre parcours est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de vos couches.

*M. Néel.* — Comme ces lames ont été chauffées, puis refroidies, est-ce qu'elles présentaient la même résistance dans les deux sens ?

*M. Savornin.* — Il y a en effet peut-être des différences de résistance. Mais on ne sait pas ce qui se passe exactement, parce que la température est très variable au même instant d'un bout à l'autre de la lame.

*M. Néel.* — Ce qui est étonnant, c'est la réversibilité des phénomènes car si l'échauffement a produit une condensation en goutelettes, elle devrait être irréversible.

*M. Savornin.* — Oui, mais, comme je l'ai dit, on est obligé, après un « décrochement », de changer le contact de place. On évite alors peut être la modification de structure qui a pu ne se produire qu'au voisinage immédiat de l'ancien contact.

*M. Néel.* — Ces modifications de structure devraient se produire dans toute la région où il y a eu une modification de la température ?

*M. Savornin.* — Je pense que c'est au voisinage même du contact que la température est la plus élevée. Il y a aussi le fait qu'en dehors de l'équilibre du pont, du courant traverse la lame, et nous avons remarqué que cela crée un effet Peltier important au contact.

*M. Van Itterbeek.* — Comment est fait le contact ?

*M. Savornin.* — Par pression.

*M. Vodar.* — Est-ce un contact de faible surface ?

*M. Savornin.* — 2 mm² environ.

*M. Aron.* — Le support a-t-il été préalablement chauffé ?

*M. Savornin.* — Les supports ont été souvent chauffés au préalable, dans certains cas, les lames elles-mêmes ont été soumises à un recuit de 380° C pendant 2 heures. Nous n'avons trouvé aucune différence entre des lames recuites et non recuites.

*M. Van Itterbeek.* — Quand on utilise des contacts à ressort, on élimine beaucoup de difficultés. C'est l'expérience que nous avons acquise à propos de mesures sur le germanium à température élevée. Il faudrait d'autre part tenir compte de la résistance des contacts.

*M. Savornin.* — Elle intervient très peu dans les mesures puisque nous utilisons une méthode de zéro.

*M. Sakurai.* — Quelle était la température du support pendant l'évaporation ?

*M. Savornin.* — La température ambiante.

*M. Sakurai.* — Avez-vous déjà essayé de garder le support à 250° C ? Car je pense que c'est très important. Si le film est préparé dans de telles conditions ou même si, après avoir été déposé à basse température, il est soumis à un bombardement électronique, on suppose que les propriétés thermoélectriques se rapprochent de celles du métal massif.

---

# VARIATION DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DU COUPLE ALUMINIUM/ARGENT PAR MODIFICATION DE LA SOUDURE CHAUDE SOUS L'EFFET D'UNE RÉACTION CHIMIQUE OU PAR INTERPOSITION DE CONDUCTEURS OU DE SEMI-CONDUCTEURS

Par André ARON.

**Summary.** — The thermoelectric power issued from the thermocouple silver/aluminium used in comparatively thick films, is equal to 5.45 microvolts/degree between 150° and 380° C.

It is increased if the hot solding is eroded by iodine or if a thin layer of antimony is introduced between the silver and aluminium.

The erosion by bromine or the interposition of conductors or semi-conductors provokes a variable increase : the thermoelectric power changes then in direct ratio with the rise in temperature.

Lorsque plusieurs conducteurs sont connectés en série, la force électromotrice thermoélectrique n'est pas modifiée par interposition d'un conducteur homogène si les deux soudures de celui-ci aux autres conducteurs sont à la même température. Ce fait a été établi par Volta.

En particulier, l'interposition d'un conducteur de faible épaisseur aux soudures d'un couple thermoélectrique entre les deux métaux constitutifs de celui-ci ne doit pas modifier la f. e. m. L'expérience confirme approximativement cette conclusion : la f. e. m. d'un couple usuel conserve sensiblement la même valeur lorsque les deux métaux sont connectés par soudure à l'étain, par brasure ou par soudure autogène.

Certaines observations incitent toutefois à admettre que la loi de Volta souffre des exceptions lorsque la surface de l'un des métaux (ou celles des deux métaux) est altérée, par exemple, par l'oxydation : à ce fait, seraient attribuables les modifications assez minimes de la f. e. m. des couples constantan/cuivre observées par Beakley [1], ainsi que les observations relatives à l'action de l'étain par interposition entre l'aluminium et le cuivre [2].

H. Benel a mesuré la f. e. m. entre l'argent contenant du gaz occlus et le même métal partiellement ou totalement dégazé [3].

Avant même d'avoir connaissance de ces faits, je me suis proposé d'entreprendre une étude systématique des variations de f. e. m. sous l'influence d'une modification des soudures par réaction chimique ou par adsorption ; ainsi que par interposition de semiconducteurs, de conducteurs ioniques ou électroniques en dépôts plus ou moins minces ; ou par tout autre procédé.

Dans ce premier travail, j'ai choisi le couple aluminium/argent en raison de son faible pouvoir thermoélectrique et de ce qu'il est constitué de deux métaux très conducteurs et pratiquement inaltérables : mes mesures ayant dû être effectuées à la pression atmosphérique par suite de difficultés techniques.

Je n'ai, en aucun cas, utilisé des fils [4], mais uniquement des dépôts d'argent pur et d'aluminium pur (1) (ou commercial) préparés par condensation de la vapeur métallique dans le vide, sur mica ou sur verre pyrex, à 6 exceptions près où j'ai étudié le couple argent pur condensé/aluminium massif (tôle d'aluminium pur (1) 99,99 % ou papier d'aluminium commercial). Ces dépôts sont relativement épais et de résistance électrique avoisinant un ohm.

## I. — Étude préalable du couple aluminium/argent.

— J'ai procédé à l'étude de ce couple en l'absence de toute action modificatrice aux soudures et j'ai observé, dans tous les cas entre 150° et 380° (sauf avec Al massif), une évolution thermique consistant toujours en un abaissement variable de la f. e. m. (2) : les points expérimentaux se placent le plus souvent sur deux ou trois droites sensiblement parallèles ; la f. e. m. est donc fonction linéaire de la différence de température $\Delta t$ entre les deux soudures : $\Delta E = K \Delta t + C$ ; et le pouvoir thermoélectrique $dE/dt$ est constant, égal à 5,45 microvolts/degré en moyenne ; mais l'évolution thermique se manifeste par la diminution de la constante $C$ : la droite relative aux premières mesures étant toujours située au-dessus de celles correspondant aux mesures suivantes.

L'aluminium constitue le pôle négatif du thermocouple. La moyenne, égale à 5,45 microvolts/degré, résulte de 33 déterminations tant sur mica que sur verre pyrex (3), et se trouve en parfait accord avec les résultats moyens de Latimer relatifs aux fils entre 300° et 400°, mais celui-ci observe une variation parabolique (sans en men-

(1) A 99,99 %, obligeamment fourni par le Centre Technique de l'aluminium.

(2) Les mesures sont effectuées en augmentant la température.

(3) La nature du support est sans influence appréciable : 5,42 microvolts/degré sur verre pyrex ; 5,47, sur mica. Il en est de même de la pureté de l'aluminium, sauf peut-être, pour les couples aluminium massif/argent condensé.

tionner le caractère : $E = 0{,}0034t^2 + 3\ t + \text{Cte}$ jusqu'à 350° [4].

J'ai également obtenu une variation parabolique : $\Delta E = K(\Delta t)^2 + C$ dans 8 cas (sur 43 déterminations) *après* les premières mesures (donc après la première évolution thermique) ; $dE/dt = 0{,}0223\ \Delta t$ en moyenne.

Lors des premières mesures, au contraire (avant tout chauffage préalable) je n'obtiens la variation parabolique que dans 5 cas (sur 43), le pouvoir thermoélectrique moyen étant bien plus faible $dE/dt = 0{,}0139\ \Delta t$. Dans neuf autres cas, les courbes sont moins simples.

L'évolution thermique se manifeste encore dans les cas où la f. e. m. n'est pas fonction linéaire de $\Delta t$ par une diminution de la constante C. Elle s'explique vraisemblablement par des modifications structurales [5].

L'apparition exceptionnelle des variations paraboliques me paraît pouvoir être attribuée à la présence d'impuretés, ainsi que je le préciserai plus loin.

II. — **Modifications du pouvoir thermoélectrique du couple Al/Ag.** 1° PAR ACTION CHIMIQUE. — L'attaque par la vapeur d'iode à la pression atmosphérique de la zone de recouvrement (Ag sur Al) constituant soudure chaude a donné des résultats très nets quoique instables : le pouvoir thermoélectrique s'élève à 12,8 microvolts/degré et même, dans un cas à 64,5, *tandis qu'un effet redresseur se manifeste* (15 000/200 000 Ω).

Cette augmentation considérable, et l'instabilité du phénomène, sont probablement liées au fait que l'iodure d'aluminium est *déliquescent* : il s'agit peut-être du « phénomène thermoélectrique particulier » [6] étudié par MM. M. Perrot et G. Peri, quoique je n'ai réussi à le mettre directement en évidence jusqu'à présent qu'exceptionnellement et de façon très faible.

L'attaque par la vapeur de brome à la pression atmosphérique n'a rien produit de semblable ; mais la variation parabolique apparaît au lieu de la variation linéaire : c'est-à-dire qu'un couple Al/Ag à pouvoir thermoélectrique constant

$$(dE/dt = 5{,}9\ \mu\ \text{volts/degré})$$

présente après l'attaque, un pouvoir th. croissant (proportionnel à t, :

$dE/dt = 0{,}0240\,\Delta t$, $(E = 0{,}0120\ (\Delta t)^2 + 415)$ (*fig.* 1) dépassant le précédent dès la température de 230°.

2° PAR EFFET D'INTERPOSITION. — Après dépôt d'aluminium par vaporisation dans le vide, je vaporise un autre élément (ou un composé) sur l'emplacement de la zone de contact, et ensuite l'argent, sans sortir le dispositif du vide.

Dans ces conditions, l'interposition d'antimoine entre Al et Ag, donne dE/dt = 7,37 microvolts/degré (moyenne de 2 déterminations). Cette augmentation est peut-être liée au fait que l'antimoine peut produire avec l'aluminium un composé fortement semiconducteur [7].

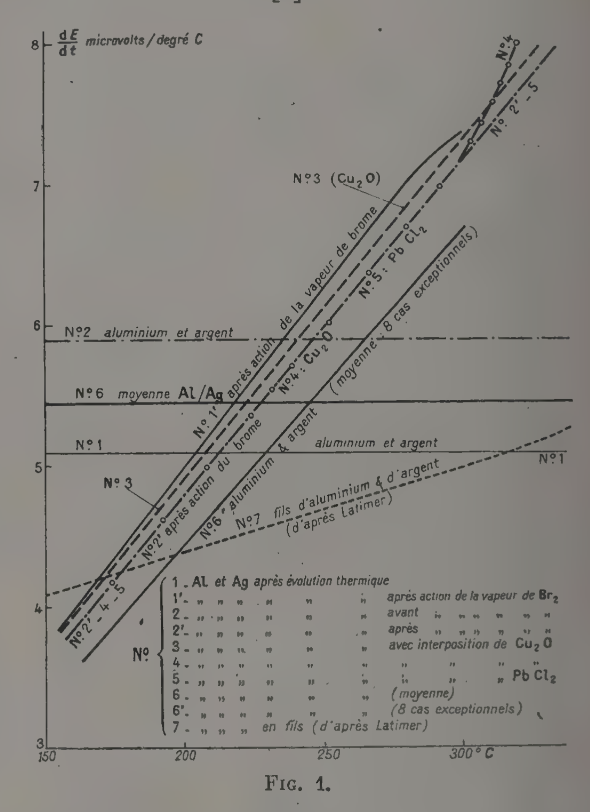


FIG. 1.

L'interposition de cuivre donne

$dE/dt = 0{,}0246\,\Delta t$ (moyenne de 2 déterminations).

Il s'agit vraisemblablement de l'action de $Cu_2O$ dans les conditions où j'ai opéré. J'ai d'ailleurs sorti du vide l'un des dépôts avant d'y déposer l'argent et je l'ai porté à environ 460° pendant une heure à la pression atmosphérique ; la transparence et la couleur rouge du dépôt ne laissaient aucun doute sur la présence de l'oxyde cuivreux, le cuivre étant certainement presque totalement oxydé. J'ai procédé ensuite à l'argenture dans le vide. Les résultats n'ont guère différé de ceux des dépôts qui n'ont pas été soustraits à l'action du vide avant le dépôt d'argent : $dE/dt = 0{,}0250\ \Delta t$.

L'interposition de chlorure plombeux $PbCl_2$ donne : $dE/dt = 0{,}0230\ \Delta t$.

L'interposition de bismuth a produit une diminution variable du pouvoir thermoélectrique.

L'évolution thermique est souvent inversée par

[4] $dE/dt = 0{,}0068\ t + 3$. Latimer ne donne que les valeurs de $dE/dt$ et pas celles de E.

l'action chimique ou l'interposition : il peut se produire une augmentation de f. e. m. au lieu de la diminution toujours observée pour Al /Ag seuls.

**Conclusion.** — Je n'ai obtenu de forte augmentation du pouvoir thermoélectrique que dans le cas de l'attaque par l'iode : il s'agit du « phénomène thermoélectrique particulier » ou d'un phénomène nouveau similaire.

Dans les autres cas, le pouvoir thermoélectrique est proportionnel à l'élévation de température ; une telle loi de variation, exceptionnelle dans le cas du couple Al /Ag, devient la règle lorsqu'il y a attaque chimique ou interposition de corps étrangers (*fig.* 1) ; et l'augmentation est plus forte ($dE/dt = 0{,}0242\ \Delta t$ en moyenne) que dans les 8 cas où elle se produit pour Al /Ag seuls ($0{,}0223\ \Delta t$ en moyenne), ce qui conduit à incriminer l'action d'une impureté dans ces 8 cas exceptionnels.

Il y a lieu de remarquer que l'action du brome, l'interposition de $Cu_2O$ et celle de $PbCl_2$ donnent des résultats identiques (*fig.* 1) ou très voisins : il y a augmentation du pouvoir thermoélectrique, celui-ci atteignant 7,3 $\mu V$/degré à 350° au lieu de 5,45. C'est $Cu_2O$ qui produit l'effet le plus marqué (*fig.* 1). Le nombre d'expériences est insuffisant pour rechercher la cause.

Le tellure a donné des résultats extraordinaires et très différents d'un dépôt à l'autre, déterminant une forte diminution de la f. e. m. ; mais les conditions expérimentales ne m'ont pas permis d'éviter la diffusion de la vapeur hors de la zone de contact durant la préparation.

Il ne m'a pas été possible jusqu'à présent de mesurer les pouvoirs thermoélectriques dans le vide, ni d'acquérir la certitude que les effets observés sont déterminés uniquement par la présence de semi-conducteurs.

Le fait que l'interposition ou l'attaque chimique produisent le plus souvent la variation parabolique de la f. e. m. au lieu de la variation linéaire peut s'expliquer par une modification structurale du couple Al /Ag simplement favorisée par les corps étrangers interposés (ou produits par réaction chimique à la soudure). Il me paraît plus logique de supposer que la variation linéaire est la loi du couple Al /Ag pur ; et que les variations paraboliques obtenues avec les fils Al /Ag par Latimer, et exceptionnellement par moi-même (avec des dépôts dans le vide), sont dus à une impureté ($H_2O$ ; oxygène adsorbés ou occlus par le mica ou le verre pyrex) ; la variation parabolique, au moins après la première évolution thermique, est de règle sur support de verre pyrex préalablement chauffé à 500°.

Ceci conduit à considérer la différence des coefficients de l'effet Thomson comme proportionnelle à la température :

$$\tau_A - \tau_B = T\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}$$

Lorsque $\frac{\partial E}{\partial T} = KT$, on a $\tau_A - \tau_B = KT$.

Tandis que la variation linéaire conduit à $\tau_A = \tau_B$.

Je me propose d'opérer avec un appareillage perfectionné dans des conditions plus rigoureuses, d'étudier l'effet d'interposition de conducteurs inoxydables tels que l'or et le platine, et d'effectuer des mesures dans le vide sans aucune rentrée d'air après la préparation du thermocouple.

Je compte en outre choisir d'autres métaux (ou alliages) que Al /Ag pour l'étude des effets chimiques et d'interposition.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Beakley (W. R.), *J. Sc. Instr.*, 1954, **31**, 259.
[2] Renseignements communiqués à l'auteur par M. Savornin (J.), professeur à la Faculté des Sciences d'Alger.
[3] 1 à 2 microvolts/degré. — Il doit se produire une modification par les gaz. — Benel (H.), *Rev. Fac. des Sciences Istambul*, 1953, A **18**, 2, 203 ; Holmes (R. M.), *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 147-187.
[4] L'étude du couple Al/Ag en fils a été effectuée par Latimer (W. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2140.
[5] Gottsche (H.), *Z. f. Physik*, 1953, **134**, 504-516 ; Koster (W.) et Braumann, *Z. Metallk*, 1952, **43**, 193.
[6] Perrot (M.) et Peri (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 537.
[7] Willardson (R. K.), Beer (A. C.) and Middleton (A. E.), *J. Electrochem. Soc.*, 1954, **101**, 7, 354.

# APPLICATIONS EN ÉLECTRONIQUE DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES CONDUCTRICES

Par CH. DUFOUR,

Département Électronique du Centre de Recherches Techniques de la Compagnie Générale de T. S. F.

**Summary.** — 1) CONDUCTIVITY ALONE. — 1.1. Resistors of large value, $10^8$ to $10^{13}$ ohms, for use in connexion with photocells or ionisation chambers. — 1.2. Usual resistors. — 1.3. Microwave attenuators : 131. Wave guides, 132. Wave propagation electron tubes.

2) CONDUCTIVITY + LIGHT TRANSMISSION. — 2.1. *Generalities* : 211. Theoretical connexion between conductivity and transparency — Control method using this connexion. — 2.2 *Applications* : 221. Usual applications : equipotential surfaces — electrostatic voltmeter — TV pick up tubes (vidicon) — electroluminescent devices. 222. Electrical heater for Dark Trace cathode ray tube (skiatron).

3) CONDUCTIVITY + ELECTRON TRANSMISSION. — 3.1. *Generalities* : Whiddington law — Choice of the metal. — 3.2. *Applications* : 321. Aluminised cathode ray tube. 332. Special targets for storage tubes.

1. — **Conductibilité.** — Les propriétés électriques des films métalliques faisant l'objet même de ce colloque, nous nous bornerons à une simple revue des applications en courant continu, haute fréquence et hyperfréquence.

1.1. — GRANDES RÉSISTANCES, $10^8$ A $10^{13}$ OHMS. — Comme ces résistances servent le plus souvent de charge à une cellule photoélectrique ou à une chambre d'ionisation, on leur demande avant tout de ne pas contribuer aux fluctuations plus que ne le laisse prévoir la formule classique de Nyquist :

$$\overline{i^2} = 4\,\frac{kT}{R}\,\Delta f,$$

et cela pour les très basses fréquences.

La stabilité et le coefficient de température gardent aussi leur importance.

Les corps utilisés sont en général des métaux nobles et les résistances ainsi constituées doivent subir un vieillissement artificiel très étudié (on se rapportera aux travaux de M. Vodar). Elles sont conservées à l'abri de l'air (*fig.* 1).

Après un certain succès, il semble que ces résistances de grande valeur soient de plus en plus concurrencées par les dépôts de carbone en couche mince obtenus par de nouveaux procédés.

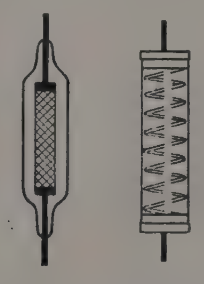


FIG. 1. FIG. 2.

1.2. — RÉSISTANCES USUELLES : 1 ohm à 2 mégohms pour emploi normal dans le matériel électronique courant.

Les couches minces de métaux précieux, ou leurs alliages, permettent, si certaines conditions de préparation sont observées, d'obtenir des performances supérieures à celles des résistances en fil bobiné.

La figure 2 montre une telle résistance récemment commercialisée aux U. S. A. L'élément résistant est déposé à *l'intérieur* d'un tube de verre. Les connexions sont effectuées au moyen de bandes d'argent fondues à même le verre et les extrémités sont constituées par des scellements verre-métal étanches. Un revêtement protecteur de la couche mince résistante est ainsi rendu inutile.

Ces résistances suivent rigoureusement la loi d'Ohm.

Principales caractéristiques :

— Stabilité pour 1.000 heures de fonctionnement : 0,2 %
— Coefficient de température ............... : + 0,36 % par °C
— Fluctuations ............................. : < 0,04 $10^{-6}$ volt par volt

1.3. — ATTÉNUATEURS HYPERFRÉQUENCES. — Il est souvent nécessaire d'introduire une impédance réelle dans un guide d'onde, soit pour provoquer un affaiblissement comme dans le cas de mesures ou de comparaisons de puissances, soit pour adapter des impédances et éviter ainsi des réflexions indésirables. Si les couches minces de carbone (sous forme d'aquadag) restent souvent utilisées en ondes décimétriques ou centimétriques, les films métalliques déposés par évaporation sous vide sont plus fréquemment employés au-dessous de 3 cm.

Nous donnerons ci-dessous quelques exemples choisis parmi différents modèles d'atténuateurs dans des guides d'onde ou des tubes hyperfréquences.

1.3.1. — Les figures 3 et 4 représentent deux schémas classiques d'atténuateurs. Dans le cas du guide rectangulaire, un affaiblissement variable est obtenu par introduction progressive du « couteau » métallisé M. Pour le coaxial de la figure 4, le film résistant est déposé en B sur un cylindre de verre, de céramique ou de quartz de quelques millimètres de diamètre. Le cylindre conducteur métallque massif C coulisse sur A et permet ainsi l'atténuation variable désirée.

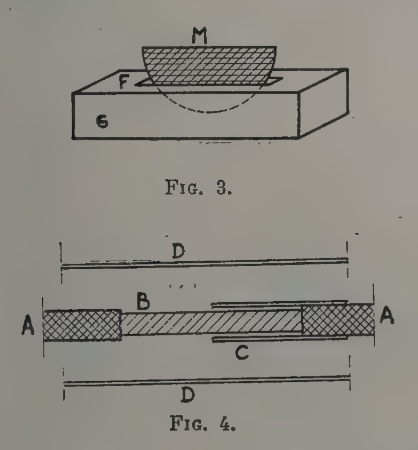



FIG. 3.

FIG. 4.

Le métal déposé est en général un alliage chrome-nickel ou fer-nickel. Les résistances ont pour ordre de grandeur $100\Omega/\mu$. Pour les atténuateurs d'étalonnage, la couche de nichrome peut être d'abord vieillie sous vide pendant 24 heures, puis à l'air pendant une semaine. Les écarts d'étalonnage peuvent ne pas dépasser 1 décibel au bout d'un an. La couche résistance sera avantageusement protégée par une couche de fluorure de magnésium évaporé.

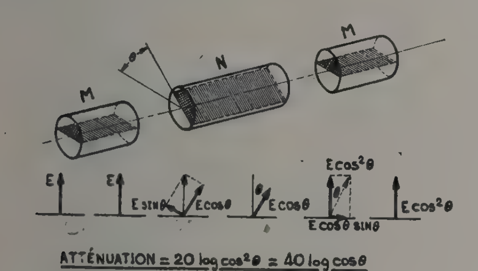



FIG. 5.

La figure 5 représente le schéma de principe de l'atténuateur « Hewlett Packard ». Trois couches métalliques minces sont utilisées. Quand la couche médiane N tourne d'un angle θ autour de l'axe du guide alors cylindrique, l'affaiblissement devient

$$20 \log \cos^2 \theta = 40 \log \cos \theta.$$

1.3.2. — Nous citerons deux exemples d'atténuation dans des tubes électroniques.

La figure 6 montre la disposition de l'hélice H et des baguettes support T dans un tube amplificateur à ondes progressives (TPO).

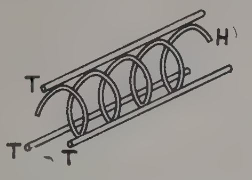



FIG. 6.

L'atténuation désirée peut être obtenue par évaporation sur les baguettes de quartz d'une épaisseur variable de métal en fonction de la distance à l'extrémité de l'hélice.

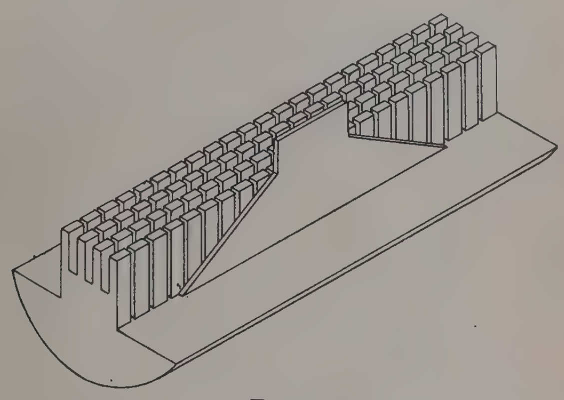


FIG. 7.

La figure 7 montre la ligne d'un TPO pour ondes millimétriques (8 mm).

Ici, l'atténuateur est constitué par une couche mince de nichrome d'épaisseur constante déposée sur une lamelle de mica de forme trapézoïdale (longueur totale 30 mm, hauteur 5 mm, résistance courant continu 100 Ω/carré (résistance d'une surface carrée ayant deux côtés parallèles au courant).

II. — **Conductibilité et transparence.** 2.1. — RELATION ENTRE CONDUCTIBILITÉ ET TRANSPARENCE DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES. — La théorie électromagnétique permet d'établir les relations entre les constantes optiques définissant l'indice complexe :

$$n = \eta + j\chi$$

et les constantes électriques :

$\varepsilon/\varepsilon_0$ — pouvoir inducteur spécifique rapporté à celui du vide.

$\mu/\mu_0$. — perméabilité par rapport à celle du vide.

$\sigma$ — conductivité.

Sur le plan pratique, on désire surtout relier une résistance mesurée expérimentalement et exprimée en Ω/carré à un facteur de transmission ou de réflexion.

Aucune relation simple n'existe dans le visible à cause de la dispersion, mais le problème se simplifie pour tous les métaux à partir de l'infra-rouge moyen ($\lambda > 10\ \mu$).

Pour un métal non magnétique, on a :

$$\eta + j\chi + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} \eta^2 - \chi^2 = \varepsilon/\varepsilon_0 \\ \eta\chi = \dfrac{\sigma}{2\omega\varepsilon_0}. \end{cases}$$

Quand $\lambda$ croît, $\omega$ diminue, $\eta$ et $\chi$ deviennent très grands et comme leur différence $\varepsilon/\varepsilon_0$ reste constante, on commet une erreur de plus en plus négligeable en écrivant :

$$\eta = \chi = \sqrt{\frac{\sigma}{2\omega\varepsilon_0}}.$$

Hadley et Dennisson [1] ont utilisé cette approximation pour calculer les facteurs de réflexion $R$, transmission $T$ et absorption $A$, de couches métalliques d'épaisseur négligeable devant la longueur d'onde en fonction de la résistance $r$ pour une surface $\left(r = \dfrac{1}{\sigma e}\right.$ si $e$ représente l'épaisseur du film$\left.\right)$.

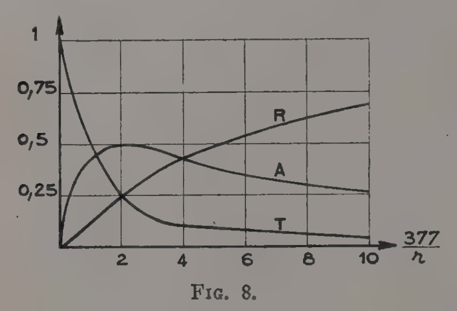



Fig. 8.

La figure 8 donne $R$, $T$ et $A$ en fonction de $\dfrac{377}{r}$, $r$ étant exprimé en ohms, le nombre 377 représentant l'impédance du vide $\sqrt{\dfrac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$.

Ces résultats permirent la réalisation de filtres interférentiels par réflexion métal-diélectrique-métal pour l'infra-rouge vers $10\ \mu$ ; l'épaisseur de la troisième couche semi-transparente était contrôlée pendant l'évaporation par la mesure de sa résistance en courant continu sur une lame de verre témoin. Pour l'obtention d'une réflectivité minimum du filtre entre les pics de réflexion, la résistance devait être de 377 $\Omega$/carré. Les essais portèrent sur le rhodium, le chrome, le bismuth et le palladium, mais les résultats les meilleurs furent obtenus avec le rhodium.

Plus récemment, Harris et Loeb [2] firent appel à une machine à calculer électronique pour évaluer rapidement les constantes électriques et optiques de couches minces métalliques à partir des facteurs de transmission et de réflexion obtenus expérimentalement.

Résumons leurs conclusions :

L'approximation $\eta = \chi$ n'est pas valable pour la plupart des couches très minces métalliques, même à des longueurs d'onde dépassant $50\ \mu$. Par exemple pour une couche d'aluminium d'épaisseur 40 Å, on trouve pour $\lambda = 91{,}0\ \mu$, $\eta = 11$ et $\chi = 32$.

Toutefois les résultats d'Hadley et Dennisson restent valables sur le plan pratique, car $R$ et $T$ varient très peu quand $\eta$ et $\chi$ varient pour un produit $\eta\chi$ constant. Dans les exemples les plus défavorables, Harris et Loeb mettent en évidence un écart de 1 %.

Comme $\eta\chi = \dfrac{\lambda}{2\omega\varepsilon_0}$ sans aucune approximation, on conclut que, pour un film métallique dans l'infra-rouge, la conductivité $\sigma$ caractérise mieux les propriétés optiques directement accessibles $R$ et $T$ que les constantes optiques $\eta$ et $\chi$.

Ce résultat théorique remarquablement simple ne doit pas cependant rendre les expérimentateurs trop optimistes ; en effet, la conductivité $\sigma$ mesurée en courant continu peut différer notablement de sa valeur haute fréquence pour deux raisons au moins :

*a*) l'effet condensateur surtout sensible pour des couches lacunaires. L'impédance peut alors être infinie en courant continu. Elle décroît avec la longueur d'onde.

*b*) L'effet de relaxation, dû au déphasage entre les oscillations forcées des électrons et le champ inducteur des radiations, réduit l'absorption d'énergie. Il en résulte une augmentation de $\sigma$ avec la longueur d'onde :

$$\frac{\sigma\ \text{continu}}{\sigma} = 1 + \tau^2 \frac{4\pi^2\tau^2}{\lambda^2}$$

(la constante de temps $\tau$ peut prendre des valeurs de l'ordre de $10^{-13}$ à $10^{-15}$ sec). Signalons que $\tau$ n'a pas la même valeur pour les couches minces que pour le métal massif.

Dans le spectre visible, il est encore plus difficile d'établir un lien entre les valeurs de $\sigma$ mesurées en courant continu et celles de $R$ ou $T$.

Même une correspondance empirique, pour un métal donné et une épaisseur donnée, reste délicate. Les variations de la résistance d'une couche mince sont en effet beaucoup plus sensibles que les caractéristiques optiques à la pureté du métal, à la pression pendant l'évaporation, à la nature des gaz résiduels, àla nature du support, à sa température, etc..

Naturellement, la dispersion des résultats s'atténue au fur et à mesure que l'épaisseur croît. Les résultats commencent à devenir cohérents pour des transparences inférieures à quelques pour cent ou des résistances inférieures à quelques $\Omega$/carré.

Si on désire pour des raisons de commodité effectuer un contrôle optique d'épaisseur pendant une évaporation pour obtenir un film métallique de résistance inférieure à une valeur donnée, il

conviendra donc de prendre une marge de sécurité d'autant plus grande que la couche sera plus mince.

*Exemple : Fabrication de grilles fines par voie électrolytiques.*

Un quadrillage correspondant à la grille désirée est gravé en creux sur une plaque de verre plane. Une couche mince de cuivre est évaporée sur le réseau puis retirée par frottement, sauf dans le fond des sillons. Ces derniers sont ainsi rendus conducteurs et le film de cuivre restant peut être épaissi par électrolyse pour donner la grille définitive, alors séparée de son support. Pour des raisons d'uniformité le réseau tourne autour d'un axe vertical pendant l'évaporation. Une mesure de résistance serait ici beaucoup moins commode qu'un contrôle de la transparence. Pour donner un ordre de grandeur, l'évaporation est arrêtée pour $T = 20\ \%$ ($\lambda = 5\ 780$ Å) la résistance du film est alors inférieure à 20 Ω/carré.

2.2 — Applications des couches conductrices transparentes. — 2.2.1. — *Verre conducteur.* — On désire souvent rendre conductrice une surface qui doit conserver une transparence aussi grande que possible à la lumière visible. C'est le cas par exemple des glaces de voltmètres électrostatiques, ou encore d'une des électrodes d'un écran électroluminescent.

Rappelons qu'une poudre fluorescente est dite électroluminescente lorsqu'elle émet de la lumière sous l'action d'un champ électrique alternatif ;

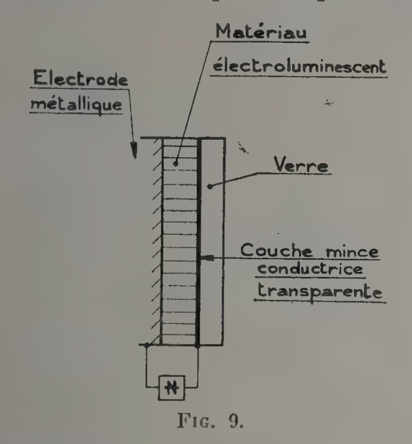


Fig. 9.

dans le dispositif de la figure 9, le matériau électroluminescent est placé entre deux plateaux de condensateur, l'un d'entre eux étant transparent à la lumière visible.

La figure 10 représente la face avant d'un tube de prise de vue de télévision type « Vidicon ». La plaque signal doit être transparente tout en n'introduisant pas dans le circuit d'entrée du préamplificateur, une impédance notable devant la charge (de l'ordre de 1 000 omhs pour une bande passante de 6 mégacycles).

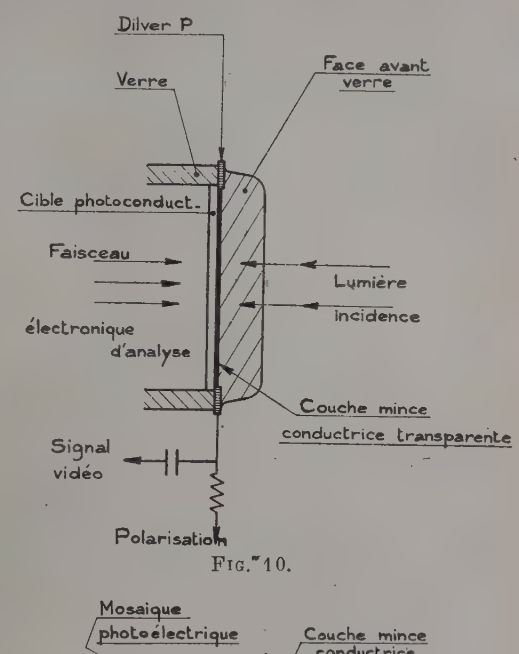


Fig. 10.

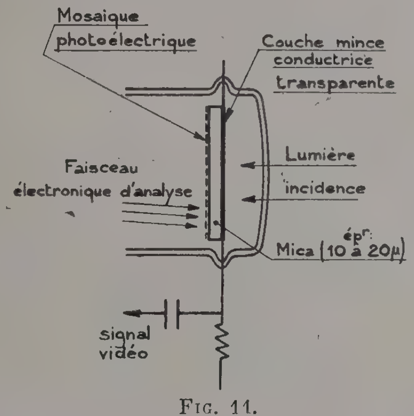


Fig. 11.

La figure 11 est relative à un tube analyseur « iconoscope » rectiligne. Le problème de la plaque signal est le même que pour le vidicon, mais avec une disposition différente. La couche métallique transparente est ici déposée sur une feuille de mica et n'est plus en contact avec la couche photosensible comme dans le cas précédent.

Pour toutes les applications que nous venons de passer en revue, les films métalliques d'or, de chrome, de tungstène, etc... sont de plus en plus abandonnés au profit des couches d'oxydes conducteurs, notamment d'oxydes d'étain.

2.2.2. — *Exemple de couche transparente chauffante par effet Joule.* — Le tube cathodique « Skiatron » possède un écran spécial de chlorure de potassium qui, normalement blanc, présente des

traces sombres sous l'impact d'un faisceau d'électrons rapides (15 000 volts ). Cette apparition d'une absorption notable au milieu du spectre visible (maximum pour $\lambda = 5\,500$ Å) est due à la création de centres $F$. Comme leur disparition complète est très lente à la température ordinaire (plusieurs heures), le tube possède une rémanence beaucoup trop grande pour les emplois usuels radar ou oscillographie. Pour y remédier, on peut déposer les écrans de KCl sur une couche mince transparente dont on règle la température par effet Joule (*fig.* 12).

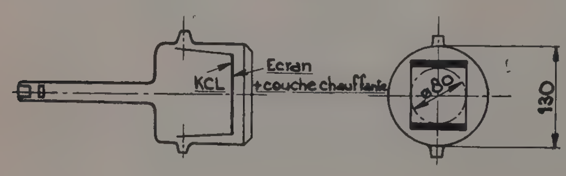



FIG. 12.

De bons résultats ont été obtenus à l'aide de couches de chrome pur évaporé dans un excellent vide (au-dessous de $10^{-6}$ mm de Hg) sur un support de verre bien dégazé :

— Résistance : 1 500 Ω/μ.
— Transparence : 0,70.
— Dimensions : 8 × 8 cm.

L'effacement des inscriptions est obtenu en 30 secondes pour une puissance dissipée de 25 Watts.
Certaines couches ont supporté cette puissance plusieurs centaines d'heures sans altération.

3. — **Conductibilité et transparence aux électrons.** — 3.1. — GÉNÉRALITÉS. — Lorsqu'un faisceau électronique d'énergie suffisante traverse un corps solide, il subit un ralentissement, il perd de l'énergie que l'on retrouve sous forme :

*a*) de rayonnement ;

*b*) de chaleur ;

*c*) d'énergie cédée à des électrons secondaires ;

*d*) d'augmentation d'énergie potentielle.

La théorie complète du ralentissement est fort complexe, et nous ne l'aborderons pas ici. Elle a été très étudiée du point de vue atomique par Bethe. L'influence de la structure particulière des solides a été envisagée par divers auteurs (D. E. Wooldrige, H. Schlechtweg). Toutes ces études conduisent à des formules de ralentissement assez voisines de la formule expérimentale proposée par Whiddington :

$$E_0^2 - E^2 = ax.$$

$E_0$ étant l'énergie incidence, $E$ l'énergie après un parcours $x$ et a une constante caractéristique de la substance. On en déduit la perte d'énergie entre $x$ et $x + \mathrm{d}x$ :

$$\mathrm{d}E = -\frac{a\,\mathrm{d}x}{2E} = -\frac{a\,\mathrm{d}x}{2\sqrt{E_0^2 - ax}}.$$

Le parcours est :

$$l = E_0^2/a.$$

La constante de Whiddington a est d'autant plus petite que le métal traversé a un plus faible poids atomique.

3.2. — Nous rechercherons donc les couches minces les plus conductrices parmi les métaux légers. Ce qui explique le choix de l'aluminium pour la majorité des applications.

3.2.1. — *Tube cathodique à écran aluminisé.* — Lorsqu'on désire augmenter la luminosité d'un tube récepteur de télévision par exemple, on est conduit à faire croître la tension d'accélération des électrons au delà de 10 000 volts. Certaines poudres fluorescentes présentent alors un coefficient d'émission secondaire inférieur à 1 et l'écran tend à se charger négativement, ce qui réduit la vitesse des électrons et le but recherché n'est pas atteint. On peut pallier cet inconvénient en recouvrant l'écran d'une pellicule métallique *continue* qui collectera les électrons secondaires et fixera le potentiel d'accélération réel à la valeur donnée par l'alimentation haute tension, sans ralentir notablement les électrons (*fig.* 13).

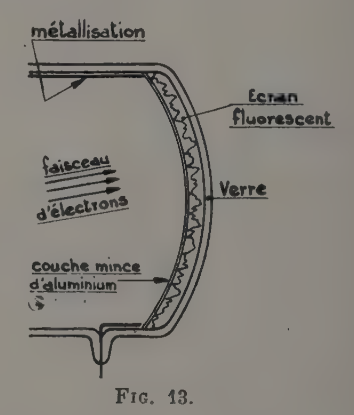



FIG. 13.

Pour cela, on évapore sous vide l'aluminium sur une pellicule de collodion précédemment déposé par voie aqueuse sur l'écran. Un étuvage à quelques centaines de degrés C détruit la nitrocellulose et le film d'aluminium reste seul, accroché aux aspérités de l'écran.

Les épaisseurs utilisées sont de l'ordre de 200 à 300 Å ; le ralentissement des électrons correspond en gros à une diminution de la tension d'accélération de 1 000 à 2 000 volts.

3.2.2. *Cibles de tubes à mémoire à conductibilité induite* (Graphécon RCA ou TMA 402 C. S. F.) (*fig.* 14) :

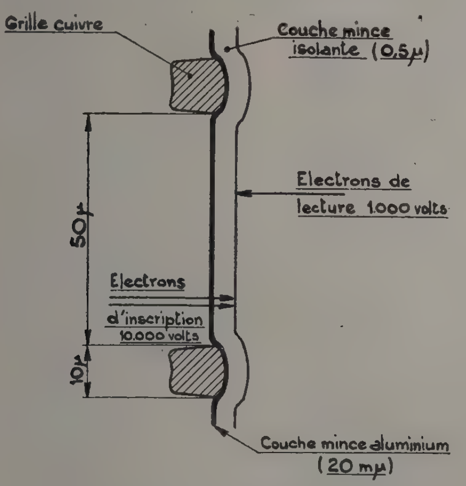



Fig. 14.

*Principe.* On inscrit un relief de charges sur une couche mince isolante au moyen d'un faisceau, dit d'inscription formé d'électrons accélérés sous 10 000 volts, leur énergie est suffisante pour traverser successivement la couche mince d'aluminium (20 mμ) puis la couche isolante épaisse d'un demi-micron seulement. Lors de cette dernière traversée les électrons secondaires internes, très nombreux, permettent à des charges importantes de s'écouler de la face « lecture » de l'isolant vers le film conducteur d'aluminium.

Les signaux de lecture sont dus au faisceau analyseur, qui comporte uniquement des électrons de trop faible vitesse (1 000 volts) pour traverser l'isolant ; on retombe donc sur une analyse usuelle du type Iconoscope ou Supericonoscope.

*Réalisation.* Comme une cible composée uniquement d'un film de 20 mμ d'Al + 0,5 μ de $F^2Mg$ par exemple serait difficile à obtenir sur une surface de 50 mm de diamètre, l'ensemble des couches est supporté par une grille de cuivre à 20 mailles / mm et d'épaisseur 10 μ.

Le processus opératoire est le même que pour le tube cathodique aluminisé : on dépose un film de collodion sur la grille puis on évapore successivement la couche d'aluminium et la couche diélectrique. Les épaisseur sont repérées par contrôle de la densité optique pendant l'évaporation au moyen d'une cellule photoélectrique.

**Conclusion.** — Nous avons ainsi passé en revue les principales applications en électronique des couches minces métalliques conductrices. Certaines ont échappé à notre classification. C'est ainsi qu'on utilise souvent des métallisations à la place d'aquadag pour créer des surfaces équipotentielles sur des parois de tubes à images afin de bénéficier, en plus de leur conductibilité, de leurs propriétés adsorbantes (effet de getter).

Nous avons signalé au passage les difficultés d'établir un lien rigoureux entre les propriétés électriques, optiques ou électroniques et, si nous avons manqué parfois de précision lors de l'exposé des applications, c'est que nos connaissances actuelles restent très incomplètes dans ce domaine.

---

## DISCUSSION

*M. Blanc-Lapierre.* — Quel est le domaine d'application de la loi de Whiddington ?

*M. Dufour.* — Pour les épaisseurs de 10 mμ à 1 μ utilisées dans le domaine 1 000 volts-20 000 volts, une bonne vérification expérimentale de la forme mathématique de la loi a été observée. Par contre, les valeurs numériques des coefficients de Whiddington correspondant à une dispersion assez notable et des mesures précises (à quelques pour cents près par exemple) pourraient certainement apporter des éléments d'information sur la structure des lames (porosité par exemple). De plus, la distribution des vitesses des électrons ayant traversé la couche mince n'a été que rarement étudiée.

*M. Blanc-Lapierre.* — Connaît-on beaucoup de résultats expérimentaux sur l'émission secondaire des couches très minces (inférieures à 5 mμ) ?

*M. Dufour.* — Cette émission secondaire ne peut guère être étudiée. Si des couches lacunaires sont déposées sur un support, l'émission secondaire du support intervient directement. Dans le cas des couches sans support. la structure est différente et les couches trop minces n'ont plus la cohésion suffisante pour être obtenues.

*M. Rouard.* — Quand on veut comparer les constantes optiques $\nu$ et $\varkappa$ avec la conductibilité $\sigma$, il faut bien préciser les conditions dans lesquelles $\nu$ et $\varkappa$ sont calculées. Les valeurs de ces constantes auxquelles on aboutit, sont en effet différentes suivant la façon dont les mesures ont été conduites et suivant la façon dont ces mesures sont exploitées.

De plus une certaine confusion règne dans la littérature en ce qui concerne les définitions du coefficient d'absorption $A$. En général, si l'on désigne par 1 l'intensité du faisceau incident, par $R$ le facteur de réflexion, $T$ le facteur de transmission, on pose, comme on l'a fait sans la présente communication, $A = 1 - R - T$. $A$ mesure alors, à la

diffusion près qui n'est d'ailleurs pas toujours négligeable, l'énergie absorbée dans la lame mince. Mais on définit aussi, souvent, le coefficient d'absorption $A$ en écrivant que l'intensité $I_0$ d'une onde lumineuse est réduite par la traversée d'une épaisseur $x$ du corps étudié à la valeur $I = I_0\, e^{-Ax}$. Il est donc prudent, quand on parle du coefficient d'absorption $A$ de toujours en préciser la définition.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Hadley et Dennison, Reflection and Transmission Interference Filters, *J. Opt. Soc. Amer*,. 1947, **37**, p. 451-465.

[2] Harris (L.) et Loeb (A.), *J. Opt. Soc. Amer.*, mars 1955, **45**, p. 179-188.

# COUCHES MINCES RÉSISTANTES DÉPOSÉES PAR CONDENSATION

Par V. RONCHI,
Institut National d'Optique, Florence, Italie.

**Summary.** — Making, characteristics and structure of thin layers resistances, made out of metals or oxyds condensed on refractory materials.
Proposals relating to the nomenclature of thin layers physics.

La communication a été divisée en trois parties.

La première partie se rapporte à la fabrication en série des Résistors en lames minces déposées sur un support réfractaire, au moyen de l'évaporation de métaux et d'oxydes de métaux dans le vide.

Les résistances électriques ainsi obtenues par la Maison Mettalux de Milan, couvrent un champ de valeurs assez vastes : de 1 ohm jusqu'à 10 meghoms et pour des puissances qui vont de 1/4 de Watt jusqu'à 10 Watt.

Il a été possible de couvrir un champ si vaste de valeurs en employant diverses substances. Ces Résistors se sont montrés d'une stabilité exceptionnelle aux variations de température.

Le contrôle exécuté selon les normes U. S. A. :

MIL — R— 11 A, MIL — R — 10 509 A, MIL — R — 10 683 A, a donné des résultats toujours positifs.

La deuxième partie de la communication concerne l'application des méthodes mises au point en astronomie et particulièrement celles qui ont été développés par M. Lyot pour la mesure de la diffusion de lumière visible par les lames minces.

Cette mesure peut donner des renseignements très utiles sur la structure fine des lames minces sans altérer la structure même, tandis que l'examen fait par le microscope électronique la change profondément.

Dans la troisième partie de la communication on propose de nommer une commission internationale pour proposer une nomenclature nouvelle qui se montre nécessaire pour décrire aisément et sans confusion, les nouveaux phénomènes qui se manifestent dans le domaine des lames minces, pour lesquelles les termes de la physique macroscopique se révèlent désormais insuffisants.

# APPLICATION DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES A LA RÉALISATION DE RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES EN PARTICULIER DE RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES DE VALEURS ÉLEVÉES

Par B. VODAR,

Laboratoire des Hautes Pressions Bellevue (S.-et-O.) (France).

**Summary.** — Conditions are described under which thin metallic layers on glass may be used as good resistors. The importance of refractory and noble metal is shown. Some data are given on the properties of thin layers resistors : temperature coefficient (which may be widely varied) ; voltage coefficient (almost negligible) power dissipation ; stability (order of 0,1 %).

Are presented some practical devices for making different types of resistors by evaporation under vacuum : In order to use a thicker layer long et narrow films are employed ; procedures in order to make layers of such a shape are given.

A brief description is presented of an interrupted vacuum arc where the evaporated metal is ionised and may be concentrated by an electric field on the usefull area; this arc is especially interesting for the practical evaporation of high melting metals.

Les conditions imposées aux résistances électriques utilisées dans les circuits électroniques et radioélectriques de toutes sortes deviennent de plus en plus difficiles.

Ces conditions portent principalement sur : la stabilité, les coefficients de température et de tension, le bruit provoqué par le passage du courant (extranoise) ; les températures maxima et minima d'emploi admissibles, la puissance dissipée, la valeur maximum des tensions applicables (résistances haute tension), le comportement en HF, faible encombrement et solidité mécanique, résistance aux agents atmosphériques.

Les principales résistances usuelles sont : les résistances agglomérées, les résistances à base d'oxyde de palladium, les résistances à couches de carbone obtenue par pyrolyse, des résistances bobinées. Les défauts essentiels de ces résistances sont : pour les résistances bobinées, fragilité du fil, self et capacités propres non négligeables même avec des enroulements spéciaux ; encombrement prohibitif pour les valeurs ohmiques élevées ; pour les résistances agglomérées et les résistances à couche de carbone : généralement une stabilité insuffisante et un bruit trop élevé ; leur coefficient de température est variable suivant les réalisations ; leur coefficient de tension est le plus souvent trop élevé.

Des progrès ont été réalisés récemment tels que la réalisation de résistances à couches de carbone contenant du bore, et la réalisation de résistances bobinées de très haute valeur ohmique.

L'application des couches métalliques minces constitue un progrès particulièrement riche en possibilités nouvelles. L'emploi comme résistances des couches métalliques a été tenté il y a longtemps ; les connaissances sur les couches minces étaient alors très fragmentaires et les résistances (faites d'ailleurs par pulvérisation cathodique et mal protégées), ne jouissaient pas d'une très bonne réputation ; leurs usages étaient limités à la réalisation de résistances de fuite de très grande valeur ohmique.

La formation, la structure et les propriétés électriques des dépôts métalliques minces sont maintenant mieux connus. Aussi peut-on essayer de donner les conditions à remplir pour obtenir des couches satisfaisantes.

Les couches métalliques minces ont une résistivité qui croît lorsque l'épaisseur décroît ; parallèlement, le coefficient de température $\Delta R/R\Delta T$ qui est élevé (0,5 % environ pour les métaux purs) décroît, tend vers zéro et devient négatif. Les couches relativement épaisses à coefficient de température encore positif sont continues et ont probablement une conduction métallique avec un libre parcours gêné par l'épaisseur, ce qui réduit le coefficient de température. L'apparition du coefficient de température négatif est le signe de l'existence d'une énergie d'activation dont l'origine peut être la structure granulaire des couches plus minces, l'électron devant franchir des barrières de potentiel pour passer d'un grain à l'autre ; la résistance des couches est sensible à l'adsorption des gaz (abaissement des barrières de potentiel) et varie légèrement avec le potentiel appliqué (effet Shottky modifié). Les variations irréversibles de la résistance (vieillissement) sont liées à des transformations de la structure dues à la mobilité propre des atomes du métal et favorisées par l'énergie d'agitation thermique.

Un des avantages des couches métalliques est de permettre dans une large mesure le choix du coefficient de température $\alpha$ et en particulier d'un coefficient de température pratiquement nul.

Le coefficient $\alpha = \Delta R/R\Delta T$ en fonction de la

résistivité superficielle $\rho S$ (pour un carré de dimensions quelconques) prend pour un métal pur les valeurs suivantes (à la température ordinaire) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\rho_s$ | $10^2$ | $10^3$ | $10^4$ | $10^5$ |
| $\alpha$ % | + 0,1 | 0 | — 0,1 | — 0,2. |

Des valeurs plus favorables peuvent être obtenues (par ex. : $\alpha = -0{,}05$ pour $\rho_s = 10^4$) ; une plus grande diversité de valeurs de $\alpha$ du moins du côté des valeurs positives s'obtient en utilisant des alliages. En pratique si l'on admet une largeur minimum du dépôt de 0,1 mm et une longueur totale de 100 cm (repliée sur quelques cm au maximum), on constate que par exemple un $\alpha \# 0$ pourra être réalisé à partir des données du tableau ci-dessus, pour des résistances comprises entre $10^3$ et $10^7$ ohms.

La variation du coefficient $\alpha$ avec la température dépend de l'épaisseur de la couche ; pour des valeurs de $\alpha$ très faibles, ce coefficient reste remarquablement constant dans une gamme étendue de température, en particulier jusqu'à des températures assez basses. Ce comportement est assez spécifique des couches minces car les alliages massifs ne présentent généralement une valeur de $\alpha$ faible que dans une région restreinte de l'échelle des températures ; la différence s'explique par le fait que la faible valeur de $\alpha$ dans les couches minces est due à un tout autre mécanisme que dans les métaux massifs (probablement la limitation du libre parcours et les actions opposées d'une énergie d'activation et de la diffusion). Pour les couches les plus minces l'effet de l'énergie d'activation est prédominant et la variation de $\alpha$ est exponentielle en fonction de $1/T$, le coefficient $\alpha$ diminue donc aux températures supérieures et augmente aux basses températures (à peu près comme $1/T^2$).

La stabilité, c'est-à-dire une bonne constance de la valeur ohmique est une des qualités essentielles d'une résistance pour de nombreux usages. Pour une couche mince, cette stabilité dépend avant tout de l'adhérence au support et de la mobilité superficielle des atomes du métal. On sait que l'adhérence au support dont dépend pratiquement la tenue mécanique de la couche est un des facteurs les plus étudiés en vue des applications optiques. Pour les applications électriques, cette adhérence joue un rôle encore plus important puisque la constance de la résistance en dépend. Pour réaliser des couches très adhérentes, on sait que la principale condition est le dégazage du support. On est amené pour réaliser des couches électriquement stables à associer le nettoyage par bombardement ionique avec le chauffage du support sous vide. Des couches stables n'étant obtenues que sur des supports dégazables, l'emploi des supports en plastique n'est pas recommandable (d'ailleurs, il a été montré dans une publication récente que chaque molécule en chaîne d'un polymère organique produirait un germe de cristallisation ce qui conduit à une couche granulaire avec des granules espacés ayant un espacement égal à la longueur des chaînes ; si cet argument est vérifié il y aurait là une autre raison pour éviter l'emploi des plastiques). Encore faut-il que le support soit stable et rigide, les verres remplissent à peu près ces conditions mais ce ne sont peut-être pas les meilleurs matériaux à ce point de vue. Le déplacement des atomes métalliques sur une surface met en jeu des énergies relativement faibles. On sait, par exemple, que les atomes de mercure migrent même aux très basses températures et que les couches même épaisses de métaux alcalins se granulent totalement en quelques jours à température ordinaire. Pour ces raisons, les métaux à très haut point de fusion donnent les couches particulièrement stables. Ces couches sont d'ailleurs à grains très fins parce que même au moment de la formation par évaporation sous vide, la température superficielle est élevée et la granulation est très limitée. Aussi bien pour améliorer l'adhérence que pour éviter l'occlusion des gaz dans la couche qui crée des dislocations plus ou moins étendues, un vide propre et élevé est recommandé pendant le dépôt du métal. L'absence de vapeur d'huile paraît essentielle.

A tous ces points de vue l'évaporation sous vide est le meilleur procédé, l'usage d'un piège à air liquide au-dessus d'une pompe à diffusion d'huile est une précaution nécessaire.

Pour les couches les plus minces qui, partant au moment de leur formation d'une structure à grains très fins, continue et macroscopiquement amorphe, ne peuvent que se granuler au cours de leur évolution, les métaux les plus réfractaires sont les meilleurs (point de fusion au-dessus de 1 900° par exemple).

Les couches plus épaisses au contraire peuvent évoluer vers un film plus ou moins continu avec quelques lacunes ; les métaux moins réfractaires peuvent alors être utilisés à condition que la recristallisation soit favorisée par l'absence de gaz et par un traitement thermique convenable et que l'adhérence soit excellente ; les alliages peuvent être intéressants à cause de leur coefficient de température plus faible.

Ce qui précède concerne surtout la formation de la couche. Pour qu'elle garde une bonne stabilité au cours de sa conservation un autre facteur est essentiel surtout pour les couches les plus minces : l'adsorption qui agit de deux façons, soit réversiblement en abaissant les barrières intergranulaires, soit irréversiblement, l'impact des molécules gazeuses et l'énergie d'adsorption provoquant les transformations de structures. Il y a donc intérêt, soit à réaliser des résistances sous vide très élevé dans une ampoule qui ne sera jamais mise en communication avec l'atmosphère, soit à enfermer une couche préparée sous cloche à vide dans une

ampoule qui est ensuite vidée. Dans ce dernier cas, il est important de maintenir un vide élevé en permanence dans l'ampoule et de redégazer la couche après son contact avec l'atmosphère. Pour que ce dégazage puisse être fait d'une manière efficace à une température suffisante sans que la couche évolue, l'emploi d'un métal très réfractaire est souhaitable. Étant donné le nombre élevé de chocs sur une surface même dans un bon vide usuel, l'emploi d'un getter à l'intérieur de l'ampoule est essentiel lorsqu'on veut atteindre une stabilité élevée. Pour bien mettre en évidence l'importance du vide dans lequel est conservée la couche, on peut rappeler que les auteurs anglais ont montré que les couches minces de molybdène se comportent comme de véritables getters. Dans le cas du molybdène évidemment il peut y avoir des actions chimiques entre certains des gaz résiduels et la couche ; ceci indique d'ailleurs que les métaux chimiquement inertes offrent une sécurité de plus. Au moins pour les couches les plus minces, c'est-à-dire lorsqu'on recherche des résistivités superficielles élevées les métaux réfractaires et nobles sont particulièrement intéressants. Le choix du métal est ainsi relativement limité ; l'iridium et l'osmium sont très utiles. Ils donnent dès les premiers jours de leur mise sous vide des stabilités de l'ordre de 0,1 % même pour des valeurs de la résistivité superficielle dépassant $10^6$ ohms.

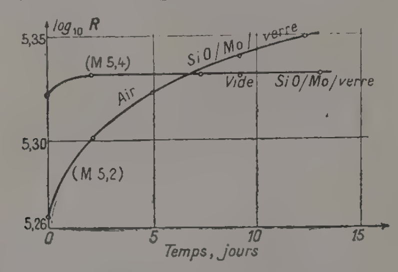



Fig. 1. — Comparaison de l'évolution d'un film de M0 protégé par SiO, dans l'air et dans le vide.

Pour réduire l'action physique ou chimique (oxydation des gaz) on peut envisager la protection du dépôt métallique par une couche de diélectrique. La protection qui paraît la plus séduisante est celle qui se fait dans le vide même de la cloche à évaporation sans que le métal soit exposé à l'atmosphère, c'est la protection par le recouvrement par une couche diélectrique évaporée par dessus le dépôt métallique, procédé déjà utilisé en optique. Cette couche diélectrique doit être aussi étanche que possible. En microscopie électronique et pour d'autres usages on utilise des lames minces obtenues en évaporant le composé SiO. Ces lames sont connues par la finesse de leurs grains et par leur étanchéité presque parfaite (des lames de 200 Å d'épaisseur, montées sur des grilles très fines résistent à des pressions de gaz de quelques mmHg).

Le recouvrement par un dépôt évaporé de SiO protège dans une certaine mesure les couches de l'oxydation ainsi qu'on peut le voir sur la figure 1 qui correspond à un dépôt de molybdène sous pression réduite ; la protection est très efficace mais dans les conditions atmosphériques habituelles, elle n'est pas parfaite. Il faut remarquer cependant que l'oxydation d'une couche de molybdène de cette épaisseur et non protégée est pratiquement immédiate. Grâce à des dépôts de protection des métaux oxydables peuvent être faits en cloche, exposés à l'atmosphère et scellés sous vide sans attaque importante, ce qui permet éventuellement d'utiliser les métaux réfractaires mais non nobles à la réalisation de résistances pelliculaires. En outre, le dépôt peut avoir un autre rôle, celui de rendre plus difficile la migration des atomes métalliques, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter la stabilité. Par contre, il est probable qu'il faut utiliser avec précaution les dépôts diélectriques protecteurs : les dépôts vraiment épais sont les plus efficaces mais ils peuvent exercer des contraintes mécaniques importantes sur la couche métallique à cause de la différence de dilatation et même provoquer des ruptures ou des dislocations.

La linéarité des résistances, c'est-à-dire la constance de la résistance en fonction du voltage appliqué, peut être excellente dans le cas des dépôts pelliculaires métalliques du moins au voisinage de la température ordinaire. L'effet de champ dans les couches minces suit une loi analogue à celle de l'effet Shottky de telle sorte que log $R$ est à peu près proportionnel à $E^{1/2}/T$, $E$ étant le champ effectif, ce qui veut dire que les écarts à la linéarité ne croissent pas très vite avec le potentiel appliqué ; le champ effectif est le champ appliqué aux barrières de potentiel intergranulaire ; il dépend donc beaucoup de la structure de la couche si le potentiel est concentré sur un petit nombre de barrières séparant de gros grains l'effet de potentiel est plus élevé ; les couches très uniformes et à grains fins sont donc particulièrement désirables ; en fait à la température ordinaire pour les couches de métaux réfractaires, l'effet de potentiel est très faible, souvent non mesurable étant inférieur à 0,02 % par volt (et pouvant descendre jusqu'à 0,0002 % par volt). D'ailleurs on peut diminuer ce coefficient par le recouvrement du dépôt métallique par un diélectrique car dans ce cas la constante diélectrique intervient pour diminuer l'effet du champ sur les barrières de potentiel. La diminution dépendrait en principe de $D^{1/2}$.

Même pour des fréquences très élevées et pour les métaux bons conducteurs l'épaisseur de pénétration du champ électromagnétique est relativement grande, elle serait encore plus grande pour un matériau de résistivité plus élevée comme celui d'une couche mince ; l'épaisseur des résistances

pelliculaires métalliques même si elles sont relativement épaisses (quelques centaines d'Å) et toujours très inférieure à l'épaisseur de pénétration du champ et il n'y a pas de variation de la résistance par effet de peau. Ceci est un avantage important des dépôts pelliculaires.

D'autres effets exercent cependant une certaine influence sur la valeur résistive de l'impédance en fonction de la fréquence. L'effet des capacités réparties (selon Howe) est calculable par analogie avec une ligne de transmission ; c'est un effet non spécifique des couches minces et qui existe pour tout conducteur employé dans un circuit ; il abaisse la valeur mesurée de la résistance ; il suffit de dire ici que pour une résistance usuelle ayant 1 mm de large et 10 mm de long enfermée dans un tube de verre de 50 mm de long environ, cet effet est négligeable à 1 Mhz. Lorsque la couche n'est pas uniforme l'effet des capacités réparties se trouve amplifié et la résistance varie plus vite avec la fréquence. Si l'on admet une structure granulaire des couches très minces, on conçoit qu'en HF on peut avoir un court-circuit capacitif des grains et que ce court-circuit produise un abaissement de la résistance si en CC cette résistance est surtout localisée dans les barrières ; en pratique, heureusement, il apparaît que cet effet (effet Maxwell-Wagner des conducteurs complexes) est faible à température ordinaire probablement parce qu'à cette température les barrières sont assez conductrices et que les électrons excités thermiquement peuvent les traverser. A température ordinaire pour 1 megohm à 1 Mhz, l'effet global pour une résistance du type ci-dessus est pratiquement négligeable.

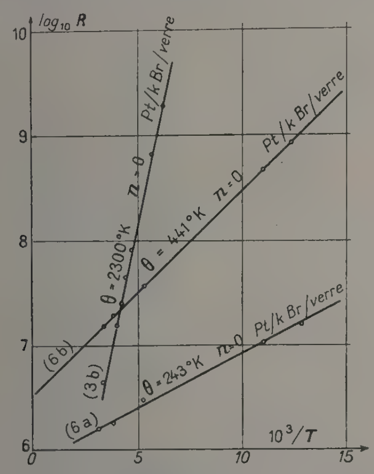



FIG. 2. — Variation de la résistance avec la température (Pt sur KBr).

Le bruit de fond dû au passage du courant (extranoise ou effet de scintillation) est lié vraisemblablement aux contacts intergranulaires ; pour les couches relativement épaisses, à coefficients de température positif, lorsqu'elles sont réalisées d'une manière uniforme, seul le bruit thermique est présent comme dans les métaux à l'état massif. Dans les couches plus minces le bruit parasite est faible ; sous 30 V, pour 1 résistance de 1 megohm il n'est pas décelable dans une bande comprise entre 40 000 et 50 000 cycles/seconde ; cependant le spectre du bruit parasite donne un bruit plus fort aux très basses fréquences (quelques cycles /sec.).

Dans les applications comme résistances nous avons déjà dit qu'on recherche surtout une faible valeur de coefficient de température, quoique parfois une valeur négative puisse être utile, en vue par exemple d'associer plusieurs résistances dont la valeur totale équivalente ait un coefficient de température nul. Toutefois, les couches métalliques minces sont susceptibles de jouer un certain rôle en tant que thermistances ; leur énergie d'activation est faible (0,1 à 0,001 $eV$), mais précisément pour cette raison on peut les utiliser à très basses températures parce que la résistance y est encore mesurable ; comme le coefficient de température croît comme $1/T^2$ il peut atteindre des valeurs énormes pour de faibles valeurs de la température absolue $T$ ; une couche portée à la température de l'hélium liquide peut avoir une valeur de $\alpha$ de l'ordre de 2 000 % par degré. L'utilisation en bolomètre pour la mesure des énergies rayonnantes est également possible.

Nous allons maintenant donner quelques exemples de procédés de réalisation de résistances pelliculaires métalliques.

Citons d'abord l'ancien procédé, utilisé en céramique, du dépôt par réduction à chaud (incrustation thermique) d'un sel en suspension dans une huile ; ce procédé s'applique essentiellement aux métaux nobles argent, or, platine et leurs alliages ; il donne des couches adhérentes mais même par dilution de la solution, il est difficile de faire par ce procédé de bons films plus minces que 200 ou 300 Å. La résistance superficielle maximum est de l'ordre de quelques dizaines d'ohms et en pratique les valeurs ohmiques de ces résistances ne dépassent pas le megohm.

L'évaporation sous vide est un procédé plus général, applicable aux couches de toutes épaisseurs. En observant les précautions décrites ci-dessus on obtient des couches excellentes. Pour les couches relativement épaisses la dureté et l'adhérence des couches de nickel-chrome par exemple dépasse de loin celle des dépôts de métaux nobles faits par incrustation thermique. Pour les couches plus minces l'évaporation semble être la seule méthode de réalisation pratique. L'observation des conditions nécessaires à la réalisation d'un bon dépôt conduit à l'emploi de dispositifs variant un peu avec le type de résistance que l'on veut obtenir.

L'évaporation en vide statique permet de réali-

ser de très bonnes résistances parce que le dégazage est bon et la couche ne vient jamais au contact de l'air ; sur les figures 3, 4 et 5, on voit diverses résistances de ce type, h est le cache qui permet le dégazage du filament, sur la figure 4 de cette planche ce cache muni d'une fente peut tourner, on obtient ainsi plusieurs résistances dans la même ampoule.

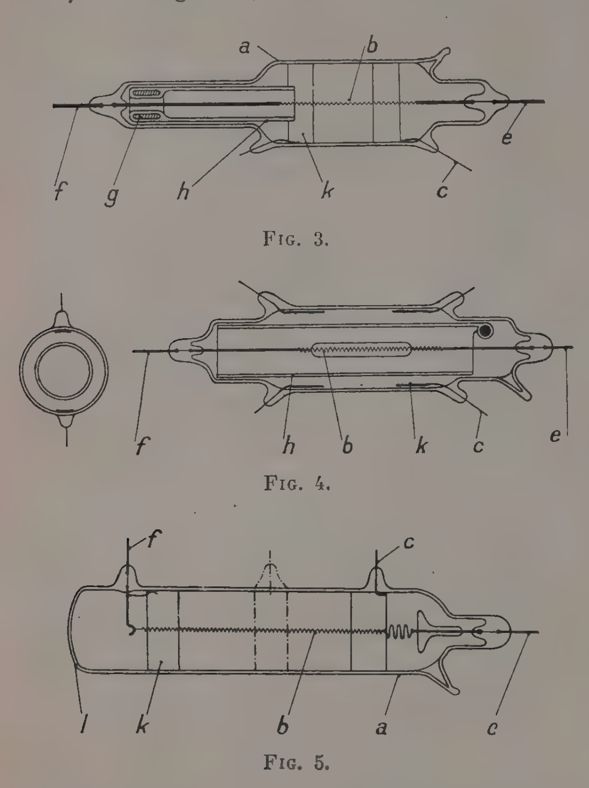



Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

La figure 6 donne le schéma de principe d'un montage pour la réalisation d'un certain nombre de petites résistances sous cloche à vide ; les bâtonnets-supports placés autour d'un cylindre d muni de fentes sont placés dans un four de dégazage ; un dispositif permet de dégazer le filament sans polluer les supports (ici, c'est l'échappement du filament en dehors du cylindre). Les résistances sont ainsi constituées par un trait étroit le long d'un bâtonnet de verre. La résistance de l'un de ces dépots qui est isolée, peut être mesurée pendant l'évaporation de la couche. Pour certaines applications (gravure ultérieure) et afin d'augmenter la stabilité qui peut être perturbée par les bords, on a intérêt à faire un dépôt uniforme sur toute la surface latérale. Le figure 7 montre un mécanisme simple qui permet de faire tourner chaque bâtonnet autour de son axe pour obtenir un tel dépôt.

Nous avons vu l'intérêt des dépôts longs et étroits. Pour réduire l'encombrement, ces dépôts doivent être repliés. Pour réduire la self, la forme dans le cas d'un support plan peut être celle d'une grecque ; on l'obtient à l'aide d'un cache formé de deux tôles

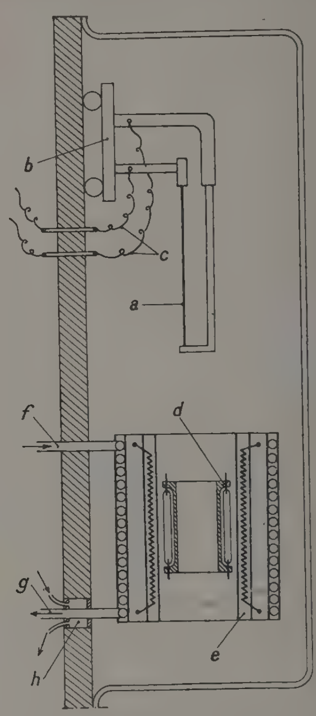



Fig. 6. — Regarder la figure en la tournant de 90°, la partie hachurée en bas.

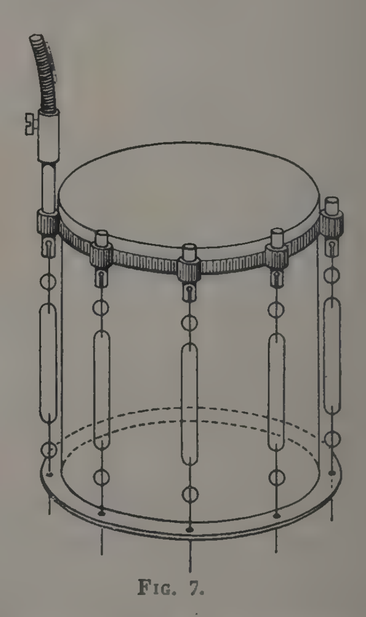


Fig. 7.

taillées en créneaux (*fig.* 8). On évapore à travers ce cache sur le support c (*fig.* 9) e sont les électrodes de nettoyage ionique. Lorsque le support

est long un mouvement relatif du support par rapport à l'évaporateur est nécessaire ; on l'obtient (pour gagner de la place) en déplaçant l'évapo-

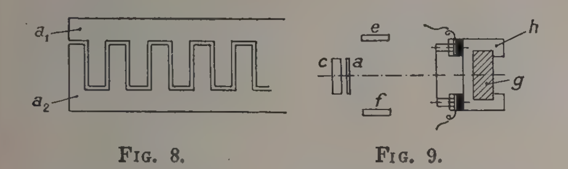



Fig. 8. Fig. 9.

rateur sur des rails (fig. 10 et 11) ; *k* est une boîte qui limite le faisceau évaporé, de manière à délimiter des ombres nettes ; le faisceau ne doit pas être toutefois trop diaphragmé car on sait qu'à cause de la rugosité atomique de la surface un évaporateur large et un faisceau assez ouvert donnent la couche la plus uniforme, ayant le moins d'ombres et donc de lacunes.

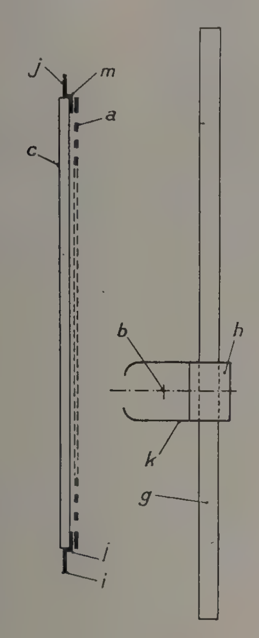



Fig. 10.

Le procédé des fig. 9, 10, 11 peut servir à réaliser des résistances pour haute tension. La plaquette support (10 cm de long environ) après avoir reçu le dépôt est enfermée dans une ampoule vidée et munie d'un getter par exemple un getter au baryum (n sur les *fig.* 12, 13, 14 et 15) ; une telle résistance supporte une tension de service de 20 000 V et plusieurs watts de dissipation, sa stabilité est de l'ordre de 0,1 %. Les écarts à la loi d'Ohm sont de l'ordre de 1 % sous 20 000 V. La largeur de la couche est de 0,3 mm et sa longueur totale d'environ 1 m. Le bon vide assure la stabilité et en

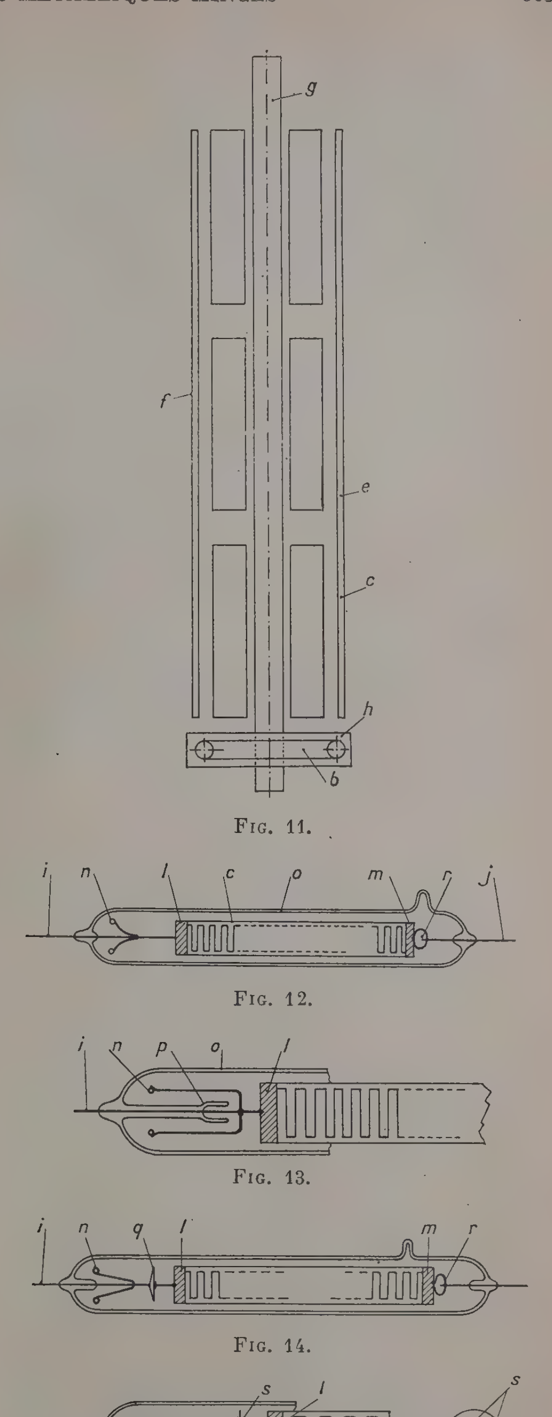



Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

même temps la tenue à la tension. Toutefois lorsqu'on met plusieurs de ces résistances en série pour utilisation à des tensions très élevées, certaines de ces résistances se trouvent à des potentiels considérables par rapport à la terre, et des actions électrostatiques entraînent parfois la destruction des résistances agglomérées habituelles. Dans le cas des résistances pelliculaires sous vide des blindages électrostatiques (*fig.* 16 à 19) terminés dans l'araldite par exemple protègent presque complètement la résistance.

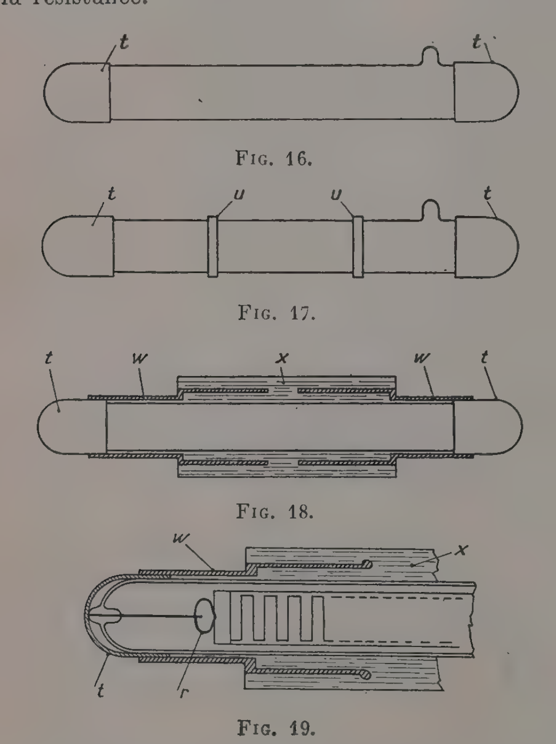



Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Un autre moyen d'obtenir par évaporation des dépôts longs et sinueux d'encombrement limité est de réaliser des mouvements convenablement couplés du support et d'un ou plusieurs diaphragmes à travers lesquels on évapore (sinusoïdes sur une surface plane, ou hélices sur des cylindres).

Pour des dépôts relativement épais qui craignent moins les manipulations, les procédés de gravure sont applicables pour la réalisation de dépôts longs. La gravure directe de la couche n'est guère commode et elle est vraiment impossible pour les couches très dures obtenues par évaporation sous vide, couches qui endommagent rapidement le diamant. On grave donc sur un vernis et on attaque ensuite les endroits découverts pour enlever le métal ; divers procédés de gravure ont été envisagés. Les procédés de gravure s'appliquent indifféremment aux dépôts obtenus par voie chimique ou par évaporation mais pour les dépôts du premier type ce sont les seuls procédés pour obtenir des dépôts étroits, à part la possibilité de métalliser des fils de verre ou de quartz très fins qui sont ensuite bobinés, ce dernier procédé ne paraît cependans pas avoir une grande valeur pratique. La gravure mécanique peut être faite en série, elle est le mieux adaptée à la réalisation d'hélice sur des

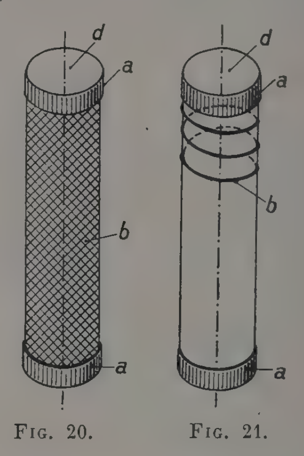



Fig. 20. Fig. 21.

cylindres (*fig.* 20 avant gravure, formant une résistance type pour HF, *fig.* 21, après gravure) ; elle convient aussi à la réalisation de spirales.

La photogravure consiste à rendre insoluble par exposition à la lumière une gélatine traitée ; ce procédé est surtout intéressant pour les dépôts plans qu'on veut découper en forme de créneaux.

Une résistance gravée du type de la figure 21 peut avoir les caractéristiques suivantes : diamètre 20 mm, longueur 100 mm, puissance 5 W, coefficient de température $\pm$ 0,01 % suivant la valeur, comprise entre $5.10^4$ et $2.10^8$ ohm. L'attaque

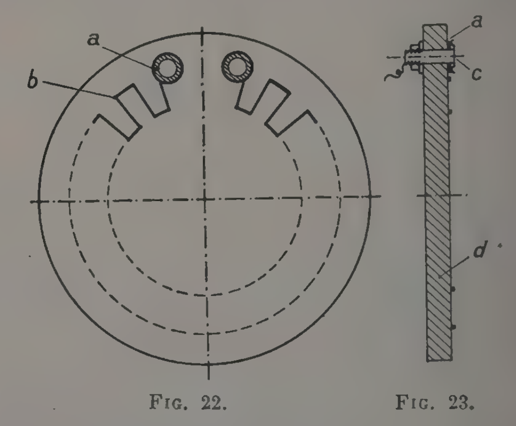



Fig. 22. Fig. 23.

après gravure nécessite, surtout pour les couches évaporées très dures, des moyens énergiques. Les fig. 24, 25 26 représentent des résistances spiralées sur disques ; celles de la figure 25 portent des spirales sur les deux faces ; leur empilement (*fig.* 26) est

peu encombrant. Pour les dépôts longs et étroits, l'uniformité du dépôt et la planéité du support sont particulièrement essentiels pour que la résistance ne présente pas de points faibles.

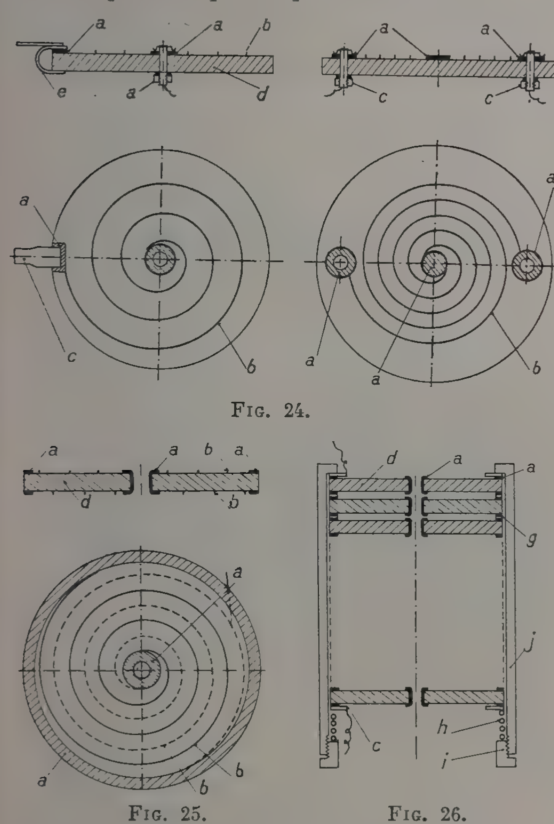


FIG. 24.

FIG. 25.

FIG. 26.

Outre leur emploi comme résistances fixes, les couches minces commencent à servir à la construction de potentiomètres, un de leurs avantages est alors de donner une résolution angulaire pratiquement infinie. Cependant pour augmenter la valeur ohmique dans certaines applications ; on peut allonger la couche (figures 22 et 23, où les créneaux sont représentés très dilatés).

En très haute fréquence, les atténuateurs de guide d'onde sont des couches minces sur verre ayant une résistance superficielle de l'ordre de 100 ohms.

Une application particulière pour laquelle les dépôts minces seraient bien adaptés est la réalisation de jauges de contrainte ; le support plan serait fixé solidement sur la surface à étudier ; on a proposé il y a très longtemps d'utiliser comme résistances variables des couches minces déposées sur un plastique pouvant être courbé.

Pour terminer, nous voulons présenter une remarque sur les procédés d'évaporation.

Il n'est pas facile d'évaporer des quantités importantes des métaux réfractaires. Le chauffage par bombardement électronique dans le four de O'Bryan ou le canon de Jacquinot obligent à utiliser quand même un creuset ou à évaporer un métal dont la tension de vapeur est suffisante à l'état solide. Ces difficultés sont levées par l'emploi d'un arc dans le vide (1). Un tel arc a été proposé récemment pour évaporer le carbone qui est le type même du métal sublimable. Nous n'avons trouvé (en collaboration avec Minn) qu'en créant un arc interrompu automatiquement à un rythme variable l'évaporation est suffisante et régulière pour la plupart des métaux étudiés même les plus réfractaires et que le collage des électrodes n'est pas à craindre. Une caractéristique importante d'un tel évaporateur est qu'il fournit des atomes métalliques ionisés (généralement des ions négatifs) et comme la tension de l'arc est faible, un potentiel auxiliaire de valeur modérée suffit à concentrer les produits de l'évaporation sur les surfaces utiles. Cela est intéressant dans le cas des métaux rares. Des couches de tungstène et d'iridium ont été obtenues très facilement. Ajoutons, qu'en outre, on peut supposer que l'arc est un évaporateur permettant d'évaporer des alliages sans modifier la composition, puisque l'analyse spectrochimique est fondée sur l'émission des raies par la vapeur de l'arc.

---

## DISCUSSION

*M. Dufour.* — Est-ce que la méthode de l'arc ne donne pas accidentellement une projection de grosse particules ?

*M. Vodar.* — C'est très compliqué. Quand il n'y a pas de potentiel appliqué, cela va très bien, à condition que les métaux soient bien dégazés. Si on met un potentiel négatif on peut provoquer une destruction de la couche.

*M. Dufour.* — Pour quelles raisons avez-vous choisi le KBr pour la préparation de couches mixtes diélectrique-métal ?

*M. Vodar.* — Avec M. Feldman nous avons essayé différents produits en mettant le métal dessous, dessus ou mélangé. C'est avec le KBr que nous avons obtenu le coefficient de température le plus fort.

*M. Dufour.* — Les couches ne sont pas plus granulaires ?

*M. Vodar.* — Certainement, je pense qu'il y a une interprétation de ce genre.

(1) *Note ajoutée à la correction.* Voir pour plus de détails B. VODAR, S. MINN et Mlle S. OFFRET, *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 811-812 ; le procédé antérieurement proposé pour l'évaporation du carbone est en réalité un procédé de chauffage par résistance de contact, et non un procédé utilisant un arc.

# TABLE DES MATIÈRES

# LETTRES A LA RÉDACTION

## SUR UN MONTAGE D'ANALYSE SPECTRALE DE LA PHOSPHORESCENCE MOLÉCULAIRE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

Par MM. Robert LOCHET
François VALENTIN et Auguste ROUSSET,
Laboratoire de Physique Générale,
Faculté des Sciences de Bordeaux.

On sait que dès la température ordinaire certaines solutions solides de colorants organiques peuvent émettre une phosphorescence de faible intensité, de même composition spectrale que la fluorescence (phosphorescence $\alpha$) et donc caractéristique de la molécule luminescente. On doit utiliser des solutions très étendues dans des solvants vitreux (sucre, acide borique) ou des adsorbats sur papier, gélatine, plexiglass, etc....

Le montage d'analyse spectrale de la phosphorescence que nous allons décrire nous a donné de bons spectrogrammes de l'orangé d'acridine avec des poses de 1 seconde sur un papier légèrement teint par ce colorant. Avec des temps de poses inférieurs à 30 minutes, nous avons pu étudier la phosphorescence de nombreux solides : sucre, linter de coton, amino-acides, etc....

L'efficacité de notre montage est due à la puissance du phosphoroscope, à la luminosité du spectrographe et à la sensibilité du microphotomètre enregistreur.

1. **Phosphoroscope.** — Nous en donnons ici le schéma de principe (*fig.* 1) et la coupe par un plan vertical de symétrie (*fig.* 2).

La source est une lampe à vapeur de mercure HP 125. Son filet lumineux est projeté en vraie grandeur sur le diaphragme D de la lentille de champ $L_0$. Cette image reprise par la lentille $L_2$ est projetée sur l'échantillon

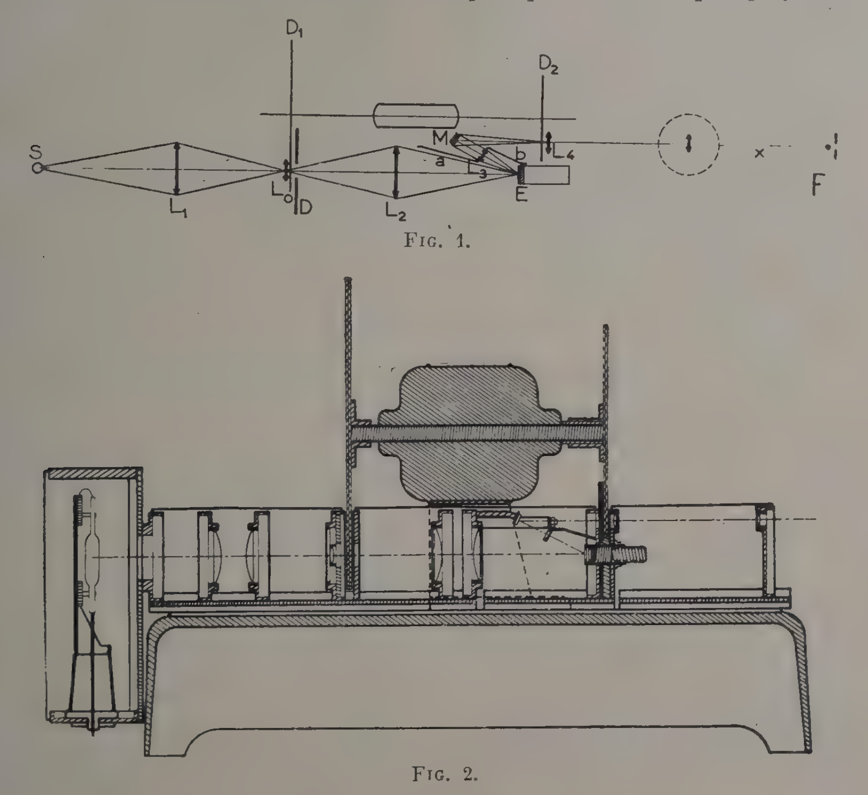


Fig. 1.

Fig. 2.

phosphorescent E. Une lentille $L_3$ et un miroir M forment de la surface illuminée une image E′ sur la lentille de champ $L_4$ : le faisceau phosphorescent est alors horizontal et parallèle au faisceau incident ; une dernière lentille de projection permet à la fois de couvrir entièrement la lentille collimatrice et d'éclairer uniformément la fente F du spectrographe.

Sur l'axe d'un moteur synchrone (1 500 t/min) on a fixé un double disque $D_1$ à 4 fenêtres réglables en largeur par rotation des deux disques simples. Pour un calage convenable de $D_1$ sur l'axe du moteur, chaque ouverture découvre le faisceau incident lorsque la lampe HP 125 qui est une source fortement modulée, passe par son maximum d'intensité. Sur le *même* axe moteur, on a calé un second disque double $D_2$. Chacune de ses 4 ouvertures réglables apparaît entre deux ouvertures du disque $D_1$ ; le réglage de l'orientation relative des deux disques doubles permet de faire varier le temps qui sépare l'observation de la phosphorescence de la fin de l'excitation.

2. **Spectrographe.** — Nous avons transformé en spectrographe lumineux, le monochromateur à objectif catadioptrique, construit au laboratoire par R. Lochet et J. Clastre [1]. L'objectif ouvert à $f/0{,}64$ a une distance focale de 35 mm. Par une inclinaison convenable de la plaque, on obtient une excellente mise au point pour l'ensemble des radiations comprises entre 350 et 650 mμ ; le spectre s'étend sur 4 mm et la hauteur des raies, soit environ le 1/10 de celle de la fente, atteint 1 mm dans les cas les plus favorables.

3. **Microphotomètre enregistreur** [2]. — L'emploi d'un multiplicateur d'électrons et d'un nouveau montage électronique nous ont permis, d'une part, d'obtenir sur les enregistrements, une échelle sensiblement linéaire en densité jusqu'à la densité 4, d'autre part d'augmenter suffisamment la sensibilité pour mesurer des densités voisines de 2 avec une fente exploratrice de 0,5 × 0,05 mm, parfaitement adaptée aux dimensions et à la résolution de nos spectrogrammes ; la partie mécanique provient d'un microphotomètre *enregistreur* Chalonge et Lambert, ancien modèle.

Manuscrit reçu le 30 novembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Lochet (R.) et Clastre (J.), *Revue d'Optique*, 1950, **29**, 273-286.
[2] Valentin (F.), Microphotomètre enregistreur à échelle linéaire en densité (à paraître au *Bull. Soc. fr. de Physique*).

---

## PRÉPARATION DE SOURCES RADIOACTIVES PAR VAPORISATION A HAUTE TEMPÉRATURE

Par J. MERINIS,
Laboratoire de Synthèse Atomique, Ivry-sur-Seine.

On a couramment besoin en physique nucléaire de sources radioactives homogènes, intenses, renfermant le minimum de matière et déposées sur un support de la plus faible densité superficielle possible.

L'évaporation directe d'une solution radioactive déposée sur un support ne résout pas le problème. La source obtenue se présente sous la forme de cristaux isolés et irrégulièrement répartis.

Pour les radioisotopes donnant des composés chimiques de point d'ébullition assez bas, la méthode de Chemla et Charpak [1] donne de très bons résultats. Si le point d'ébullition est élevé (supérieur à 1 000°), la vaporisation du radioélément dans le vide permet d'obtenir des sources homogènes, mais avec un rendement très faible [2]. Nous avons pu améliorer ce rendement en perfectionnant le procédé.

**Principe.** — Le radioélément est déposé au fond d'un creuset que l'on chauffe sous vide. La vapeur émise est condensée sur une membrane de matière plastique métallisée. Un diaphragme délimite les contours du dépôt. Le chauffage est obtenu par bombardement électronique du creuset. Ce dernier, confectionné dans une feuille de molybdène (5/100 mm d'épaisseur et 10 mm de hauteur), est relié au positif d'un générateur de haute tension. Un transformateur, débitant 100 mA, alimente deux valves 866 en parallèles. Le courant redressé est dirigé vers une capacité de 2 microfarads. Ce générateur fournit une centaine de milliampères sous 1 000 à 1 500 volts. On place, en spirale autour du creuset, une cathode à oxyde reliée au négatif du générateur H. T. (filament de tube 5U4 par exemple). La cathode, chauffée au rouge par un courant de quelques volts, émet des électrons qui, accélérés par le champ, viennent perdre leur énergie sur le creuset. Celui-ci est rapidement porté à haute température et peut même fondre. Autour du filament, un blindage est nécessaire pour retenir les électrons non focalisés qui rendraient conducteur le milieu environnant, provoquant des décharges et des effluves. On règle la haute tension et le chauffage de la cathode par des transformateurs variables.

Le creuset est placé sous une cloche de verre où règne un vide de $10^{-4}$ à $10^{-5}$ mm de mercure. Les cibles sont constituées par des membranes de matière plastique de 50 microgrammes par centimètre carré environ. Elles sont obtenues par étalement sur de l'eau d'une goutte de solution de LC 600, puis, après séchage, elles sont métallisées sous vide par de l'aluminium, du cuivre, de l'argent,... etc... La couche de métal est assez faible pour etre encore transparente.

Les températures atteintes sont de l'ordre de 2 000° C. L'inertie du chauffage est faible. Le creuset est porté au blanc éblouissant en une fraction de seconde. Les cibles de matière plastique résistent assez bien au choc thermique, mais très mal à un chauffage même faible quelque peu prolongé.

**Résultats.** — La méthode a été appliquée à l'obtention de sources de phosphore 32 sous forme de phosphate de fer.

Le support-cible étant placé à 10 mm de l'ouverture du creuset, on recueille sur un cercle de 8 mm de diamètre le radiophosphore, avec un rendement de vaporisation de l'ordre de 20 %.

*Conclusion.* — Par vaporisation sous vide à température élevée, avec un chauffage rapide, on peut déposer sur des supports fragiles des corps peu volatils avec

un rendement notable. La méthode est applicable à la préparation de sources homogènes de radioéléments.

Le banc à vide et le générateur haute tension ont été mis au point par Mlle G. Clouet et M. R. Merinis.

Manuscrit reçu le 23 décembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Charpak (G.) et Chemla (M.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 490.
[2] Chalmers (W.), Sherwin, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 216.

## SUR LA DIFFICULTÉ DE PROUVER QUE LE PROTON EST ÉJECTÉ D'UNE SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE PAR LA DÉCHARGE CATHODIQUE

Par M. L.-H. COLLET,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.

L'étude des décharges autonomes sur les solutions électrolytiques est d'une extrême complexité. Les recherches ont presque toujours porté sur l'« électrolyse par étincelle » de la solution. Il faut bien voir cependant que l'on est en présence de deux électrolyses, de nature très différentes, celle de la solution et celle de l'atmosphère dans laquelle éclate la décharge. Ces deux « électrolytes », qui sont en série, possèdent une « électrode » commune : la surface libre du liquide.

On peut alors se demander s'il y a participation des ions de la solution à la décharge gazeuse et de façon plus précise, *s'il y a extraction d'ions de la solution.* Dans le cas de la décharge anodique, la surface du liquide est toujours détruite et souvent se produit une « pulvérisation » de la solution (P. Barret [1]). Au contraire, la décharge cathodique n'altère pas la surface du liquide. C'est dans ce cas l'ion hydrogène qui est susceptible de quitter la solution ; or, si celui-ci est un *proton*, il peut être soustrait au liquide *sans en rompre la cohésion.* C'est ce problème que nous avons tenté de résoudre, aussi complètement que le permet la connaissance que nous avons du phénomène :

1. — *L'ion métal ne sort jamais de la solution anodique* : il précipite en général à l'état d'oxydes et d'hydroxydes en proportions variables (Makowetzky (1911) [2], Guntherschulze (1925) [3]), en assez bon accord avec la loi de Faraday (Beco (1939) [4]) ; s'il s'agit d'un métal noble, il apparaît libre, le plus souvent à l'état colloïdal (Corbino (1927), Thon (1933) [5]) ;

2. — *de l'hydrogène se dégage toujours dans l'atmosphère cathodique*, que la solution aqueuse soit acide ou non et ceci, plus abondamment que ne l'indique la loi de Faraday, parce qu'à l'électrolyse proprement dite s'ajoutent des réactions dues aux effets thermiques et photochimiques de la décharge (Klémenc et Haber (1914) [6]). Depuis quarante ans, on doit à Klémenc un grand nombre de publications concernant ces réactions ;

3. — *cet hydrogène atteint le métal cathodique* ; cela semble résulter de l'expérience suivante (1) : si l'on prend pour cathode un fil de fer, il se forme à son extrémité une boule en fusion qui grossit beaucoup ; lorsque le métal se refroidit, on voit bourgeonner en plusieurs points de cette sphère creuse de petits champignons qui gonflent, se dédoublent, éclatent quelquefois. On ignore si l'hydrogène a pénétré dans le métal sous forme d'atome ou de proton ; M. E. Darmois [7] pense que la seconde hypothèse s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux.

*L'émission X* de la cathode dont la limite du fond continu doit être située vers 20 ou 40 Å, bien que probablement très peu intense, renseignerait sur la composition de l'afflux positif ;

4. — *l'atome d'hydrogène est présent dans la décharge; s'y trouve-t-il aussi des protons ?* Depuis les premières observations de Bouchotte (1867), la spectroscopie de ces décharges n'a guère progressé parce que l'on a toujours voulu y chercher une méthode d'analyse quantitative des cations de la solution par pulvérisation cathodique. On sait cependant que le spectre de l'étincelle renferme les raies de H, de O et les bandes OH, $O_2$, $N_2$ (Cousins (1929) [8]).

Nous pensons qu'une expérience tout à fait probante consisterait à rechercher *le phénomène de Stark* dans la décharge cathodique, la décomposition des raies spectrales de l'atome d'hydrogène devant être attribuée au champ électrique intense créé par la proximité du proton ; l'élargissement parasite des raies serait probablement atténué en opérant sous pression réduite en atmosphère d'hydrogène, évidemment impur ;

5. — quand bien même le proton serait observé dans la décharge, *on ne pourrait affirmer qu'il est sorti de la solution à l'état de proton.* On sait seulement que l'hydrogène provient de la molécule d'eau, que ce soit d'une molécule déjà dissociée en solution ($H^+$, $OH^-$), ou d'une molécule $H_2O$ que la décharge est toujours apte à détruire (H, OH, O) ; l'hypothèse de Klémenc (formation de molécules « excitées » $H_2O^*$) ne semble pas avoir trouvé d'écho expérimental. Mais on n'a aucune certitude sur le processus d'électrolyse à la surface de la solution. La présence dans l'atmosphère d'oxygène ou de vapeur d'eau empêche tout électron émis par la cathode d'atteindre la solution et c'est toujours l'ion oxygène qui viendra bombarder celle-ci avec une énergie correspondant à la chute de potentiel anodique (environ 300 V dans l'air, à la pression atmosphérique). Or, dans des conditions pratiquement inconnues, *l'arrivée sur la solution de* $O^{--}$ *gazeux est susceptible d'y provoquer les mêmes réactions chimiques que le départ de* $H^+$ *y abondonnant* $OH^-$. Aussi les tentatives faites par la plupart des auteurs pour préciser les conditions de l'expérience n'ont-elles pas grande signification (gaz purs, solvants non aqueux mais toujours décomposables par l'étincelle).

Les données les plus sérieuses seraient fournies par la spectroscopie des figures d'impact de la décharge. Une ébauche de ce travail a été donnée par P. Jolibois (1936) [9] ; les clichés font apparaître les raies spec-

(1) La décharge silencieuse que nous avons décrite autrefois [Arch. Origin. C. N. R. S., 1950, n° 315] est du type *étincelle*, la grande brillance de la cathode masquant le trait de feu ; la concentration de la solution ne semble pas jouer un rôle fondamental lors de l'amorçage, pourvu que l'impédance du circuit soit ajusté sur le « potentiel explosif ». Les applications possibles de la décharge cathodique ont été données ailleurs [49e Expos. Soc. Fr. Phys., 1952, p. 269].

trales de H et de O, mais ils ne sauraient révéler l'effet Stark.

Deux hypothèses très simples de neutralisation à la surface consistent à admettre :

a) *qu'il y a combinaison de l'ion oxygène de l'atmosphère au cation de la solution*, d'où résultera l'oxyde métallique et pour les acides, la formation d'une molécule d'eau. Il suffit de considérer par ailleurs l'action chimique de la décharge sur l'eau pour rendre compte des divers phénomènes observés ;

b) *que le choc d'un* $O^{--}$ *et d'un* $H^{+}$ *est élastique*, avec un risque minime de combinaison, l'énergie de $O^{--}$ étant grande ($\geqslant$ 600 eV) devant l'énergie de liaison de $H^{+}$ ($\simeq$ 11 eV). Celui-ci serait alors expulsé de la solution. La chute anodique minimum nécessaire à l'extraction serait de 25 V, en supposant le choc parfaitement élastique ; elle ne saurait donc être décelée par une étude des caractéristiques courant-tension des décharges autonomes. Dans celles-ci l'énergie de $O^{--}$ est d'ailleurs très suffisante pour extraire le proton de la molécule d'eau (19 eV).

On voit ainsi, devant la complexité des processus élémentaires, qu'il est peut-être vain de chercher une expérience cruciale en « électrolyse par étincelle ». Mais cette étude inextricable des décharges nous a conduit à poser un problème plus précis et d'un intérêt fondamental [10] : la possibilité d'extraire l'ion hydrogène des solutions électrolytiques, soit par bombardement électronique, soit par effet « photoélectrique », le seuil d'émission correspondant à une radiation de 1 100 Å située dans l'ultraviolet de Lymann. Ce point de vue semble théoriquement acceptable, s'il existe effectivement dans la solution des ions hydrogène à l'état de proton.

Manuscrit reçu le 3 janvier 1956.

## BIBLIOGRAPHIE


[1] Barret (P.), Colloque d'Électrolyse du C. N. R. S., *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C57.
[2] Makowetzky, *Z. Elektrochem.*, 1911, **17**, 217.
[3] Gyntherschulze, *Z. Elektrochem.*, 1925, **31**, 187.
[4] De Beco, *Thèse* ing. doct. Paris, 1939 (Jouve éd.).
[5] Thon, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 1114.
[6] Klemenc et Haber, *Z. Elektrochem.*, 1914, **20**, 485.
[7] Darmois (E.), Colloque : Réactions dans l'état solide, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D 170.
[8] Cousins, *Z. Phys. Chem.*, B, 1929, **4**, 440.
[9] Jolibois (P.), *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1429.
[10] Collet (L. H.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 697.

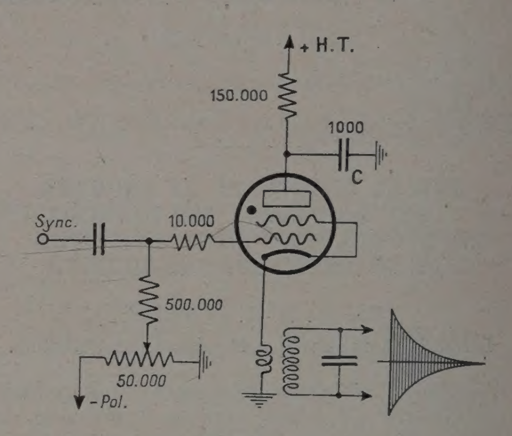

---

# MÉTHODE SIMPLE DE PRODUCTION D'IMPULSIONS H. F. DE COURTE DURÉE ET DE GRANDE AMPLITUDE

Par A. V. J. MARTIN,

Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue (Seine-et-Oise).

Afin d'exciter des transducteurs piézoélectriques travaillant en régime impulsionnel, nous avons eu besoin d'un générateur d'impulsions de courte durée et d'une amplitude de plusieurs centaines de volts. On sait que différents montages classiques ont été employés dans ce but ; mais nous avons obtenu des résultats au moins équivalents avec un générateur très simple qui n'utilise qu'une seule lampe thyratron d'un modèle courant.




Le montage est dérivé d'un schéma publié par K. Greif dans *Electronics* de septembre 1954, sous le titre de « Microsecond spike generator ». Dans notre montage un transformateur ou autotransformateur à secondaire accordé est branché dans le circuit cathodique d'un thyratron, déclenché sur la grille par une impulsion de référence, provenant de l'oscilloscope d'observation. On recueille, aux bornes du secondaire, des impulsions oscillantes dont l'enveloppe est à front avant raide et à chute exponentielle. La vitesse de la chute exponentielle dépend essentiellement de la surtension effective du circuit accordé, et on peut la raccourcir en introduisant un amortissement supplémentaire si besoin est. Dans notre utilisation, il suffisait que la durée de l'impulsion H. F. soit assez courte pour ne pas empiéter sur la suivante, condition qui était très largement satisfaite avec la fréquence de répétition adoptée (de l'ordre de 1 000 impulsions par seconde). L'impulsion d'excitation produite par le thyratron a une durée à demi-amplitude de 0,1 à 0,2 microseconde.

L'impulsion H. F. recueillie aux bornes du secondaire a une durée de 10 microsecondes environ à la base aux fréquences d'emploi, qui sont de l'ordre de 1 à 10 mégahertz. L'amplitude maximum est de 240 volts crête à crête approximativement pour une haute tension de 400 volts. La capacité totale aux bornes du circuit oscillant est sensiblement de 100 picofarads.

On peut obtenir une amplitude plus grande en augmentant la haute tension appliquée ou la valeur de la capacité $C$. Néanmoins, on est limité par les caractéristiques du thyratron d'une part, et, d'autre part, par le fait qu'une augmentation de la capacité $C$ diminue la fréquence de répétition maximum utilisable ou inversement l'amplitude.

Les valeurs indiquées sur notre schéma sont celles d'un montage qui a été employé pendant plusieurs mois sans que le thyratron donne des signes de fatigue.

Manuscrit reçu le 5 janvier 1956.

---

## REMARQUES SUR L'INSTRUMENTATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Par M. ARMAND HADNI,
(Laboratoire de Recherches Physique, Sorbonne).

La mise au point bibliographique de M. C. Haeusler sur l'« Instrumentation dans l'Infrarouge lointain », parue dans le *Journal de Physique* (novembre 1955, p. 882 à 888), semble appeler certains commentaires, rectifications et suggestions. Étant donné la place limitée dont nous disposons, nous nous limiterons aux quelques points suivants.

1. **Limites de l'infrarouge lointain.** — L'identification de l'infrarouge lointain au domaine des rayons restants n'est guère acceptable. Il ne faut pas oublier, en effet, que certains de ces rayons ont des longueurs d'onde inférieures à 7 μ (rayons restants de la calcite) ; d'autre part, ce domaine s'arrête à 150 μ (rayons restants de l'iodure de thallium). On peut, ou bien définir l'infrarouge lointain en prenant des limites arbitraires : 25 à 1 000 μ suivant certains auteurs [1] ou, pour éviter des confusions, utiliser, par exemple, la décomposition du spectre infrarouge en octaves que propose J. Lecomte [2].

2. **Système optique.** — a) *Ouverture des miroirs.* — M. Haeusler écrit : «les énergies mises en jeu étant très faibles, il faut, dans l'infrarouge lointain, des systèmes optiques à grande ouverture, c'est-à-dire en particulier, un système dispersif à grandes dimensions ». Il semble pourtant qu'il n'y ait aucune contingence entre l'ouverture d'un système optique et ses dimensions. Un seul miroir nécessite d'ailleurs d'être très ouvert : celui qui éclaire le récepteur. Encore faut-il reconnaître que des ouvertures supérieures à $f/1$ sont déjà utilisées dans les appareils de type commercial conçus pour les octaves 3, 4, 5 (3 à 24 μ), à l'aide de miroirs elliptiques. Il n'y a guère de possibilités de réaliser des ouvertures beaucoup plus grandes.

b) *Récepteurs.* — Ne pouvant plus jouer sur l'ouverture du faisceau, il faudra utiliser des récepteurs à cible plus grande que dans les premières octaves, si l'on veut augmenter l'étendue du faisceau qui arrive sur le récepteur. Malheureusement, la plupart des détecteurs que l'on peut se procurer ont une cible qui ne dépasse pas quelques mm² et il serait malaisé d'en mettre plusieurs côte à côte. Il faut souhaiter [3], pour l'infrarouge très lointain, des détecteurs à cible beaucoup plus étendue, pour une même inertie thermique et une même limite de sensibilité exprimée par exemple en μw. Des essais dans ce sens ont été faits par Genzel [4]. Néanmoins, pour étudier avec une limite de résolution de l'ordre d'un nombre d'onde, les longueurs d'onde supérieures à 400 μ, il devait utiliser une constante de temps de 400 secondes. On imagine aisément par ce nombre les difficultés que l'on rencontre actuellement dans l'étude de la dixième octave (384 à 768 μ). Notons encore que le choix entre thermopiles et détecteurs pneumatiques n'est pas du tout indifférent. Ces derniers sont des récepteurs non sélectifs grâce à la nature de la cible. Cela explique sans doute qu'Oetjen et McCubbin aient utilisé un détecteur de Golay ; quant à Randall, il n'avait pas le choix en 1939.

3. **Source.** — a) *Choix de la source.* — Lorsqu'on utilise des sources thermiques, la brillance, limitée par la loi de Planck, baisse très vite lorsque la longueur d'onde augmente. Il est toutefois inexact d'écrire que le Globar n'émet que jusqu'à 45 μ et que le filament Nernst n'est utilisable que jusqu'à 15 μ. Nous avons employé, au laboratoire, le filament Nernst bien au delà et il aurait été étonnant qu'il n'émît point alors que, comme le manchon Auer, il contient de l'oxyde de thorium.

b) *Lumière parasite.* — Une autre difficulté, signalée très opportunément par M. Haeusler, provient de la répartition spectrale de l'énergie qui est très défavorable pour les grandes longueurs d'onde. Mais l'auteur n'explique pas par quel mécanisme, très simple, elle devient terriblement gênante dans le cas particulier de la spectrométrie à réseau. Nous rappellerons donc brièvement qu'au spectre du 1er ordre, qui apporte sur la fente de sortie la radiation de longueur d'onde λ, se trouvent superposés les spectres d'ordre 2, 3, 4 etc... qui fournissent, par les radiations λ/2, λ/3, λ/4, etc... une quantité d'énergie considérablement plus grande du fait de l'augmentation de la brillance de la source, lorsqu'on se déplace vers les courtes longueurs d'onde. On doit citer par exemple les nombres calculés par Oetjen. Si, travaillant à 100 μ on ne veut tolérer que 1 % d'énergie parasite, c'est par plus de 10 millions qu'il faut diviser l'énergie parasite sans diminuer sensiblement l'énergie utile apportée par les grandes longueurs d'onde. Ces nombres ne tiennent pas compte de l'énergie diffusée qu'on sait d'ailleurs maintenant éliminer en grande partie. Ils expriment la principale difficulté que l'on rencontre à partir de la 6e octave même lorsqu'on se contente d'une résolution moyenne. On comprend alors qu'il faille employer plusieurs des excellents filtres cités par l'auteur et auxquels on pourrait ajouter l'emploi de miroirs d'argent sulfurés, certains filtres de Christiansen utilisables jusque vers 100 μ et faciles à préparer [5], et la méthode de la réflexion totale [6].

4. **Montages spectrographiques.** — Cette question [9] dépasse le cadre de l'infrarouge lointain, où d'ailleurs elle se simplifie à certains égards. En effet, la limite de résolution souhaitable pour des problèmes du même type est généralement la même dans tous les domaines du spectre, si on l'exprime en nombres d'ondes. Par suite, le pouvoir séparateur nécessaire dans l'infrarouge lointain est beaucoup plus faible qu'au début du spectre. A distances focales égales, on devra prendre des fentes beaucoup plus larges, ce qui permettra de tolérer des aberrations considérables sur les images. A fentes égales, on sera conduit à prendre des distances focales de plus en plus courtes, et à concevoir la possibilité d'appareils beaucoup plus petits que dans le proche infrarouge. Ces remarques, exposées dans notre thèse [3], se sont trouvées illustrées par deux travaux récents. L'un de Genzel [8] qui fut conduit à prendre des fentes très larges (27 mm pour la 10e octave), l'autre de Plyler [9] qui réalisa un petit spectromètre à réseau pour les octaves 7 et 8. Le montage de Randall, cité par M. Haeusler, a certainement donné des résultats excellents. Mais il faut reconnaître que le matériel mis en jeu n'est pas à la portée de tous les laboratoires. La largeur des réseaux employés dépasse 50 cm et ce

n'est que par une circonstance heureuse que Randall put disposer d'un miroir parabolique « off axis » de 61 cm de diamètre. Le pouvoir séparateur théorique de ces réseaux est ainsi 20 fois plus grand environ que celui qu'on enregistre effectivement. Les bons résultats obtenus ces dernières années par différents auteurs avec des réseaux nettement plus petits [le réseau de Plyler [9] ne doit guère dépasser une dizaine de cm], montrent que le rapport entre le pouvoir séparateur théorique et celui qu'on se propose d'obtenir, n'a pas besoin d'être aussi grand. C'est un point important à souligner et qui favorisera sans doute les recherches dans les octaves supérieures.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1956.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Van Zandt Williams, *Rev. Sc. Inst.*, 1948, **19**, 135.
[2] Lecomte (J.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, p. 491.
[3] Hadni (A.), *Thèse*, Paris, février 1955.
[4] Genzel (L.) et Eckhardt (W.), *Z. Physik*, 1954, **139**, 578 et 593.
[5] Barnes (R. B.) et Bonner (L. G.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 732 ; Hadni (A.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 375.
[6] Jentzsch (F.) et Laski (G.), Geiger-Scheels Handbuch der Physik (Springer, Berlin, 1926).
[7] Plyler (E. K.) et Acquista (N.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 752.
[8] Genzel (L.), Communication au Colloque International de Spectroscopie Moléculaire (Oxford, juillet 1955).
[9] Jacquinot, Cours de Spectrométrie Instrumentale, Paris.

---

# SUR LE TRAITEMENT DES VIBRATIONS TRIPLEMENT DÉGÉNÉRÉES EN COORDONNÉES SPHÉRIQUES

Par Itaru GAMO,
Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de Tokio.

On peut représenter une vibration triplement dégénérée par des coordonnées sphériques $r$, $\theta$ et $\varphi$ rattachées aux coordonnées normales $q_1$, $q_2$, $q_3$ par les relations suivantes :

$$q_1 = r\cos\theta, \qquad q_2 = r\sin\theta\cos\varphi, \qquad q_3 = r\sin\theta\sin\varphi$$

La fonction d'onde d'ordre zéro peut s'écrire comme suit :

$$\Psi = R_V(r)\,\Theta_l^{|m|}(\Theta)\,\Phi_m(\varphi)$$

où

$$R_{lV}(r) = N_r\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}\,\xi^l\, S_{lV}(\xi^2)$$

$$\Phi_l^{|m|}(\Theta) = N_\theta\, P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-im\varphi}.$$

$V$, $l$ et $m$ sont les nombres quantiques. On a les relations :

$$l = V, V-2, V-4, \ldots, 2, 0 \qquad \text{(pour } V \text{ pair)}$$

$$= V, V-2, V-4, \ldots, 3, 1 \qquad \text{(pour } V \text{ impair)}$$

$$m = l, l-1, l-2, \ldots, 1, 0$$

$\xi = \sqrt{\alpha}\, r$, $\alpha = \dfrac{2\pi}{h}$. $S$ est le polynôme de Sonine [1] $P$ le polynôme associé de Legendre.

On suppose que la fonction potentielle $U$ a une symétrie sphérique autour de l'origine, soit :

$$U = \frac{1}{2}kr^2 + cr^3 + dr$$

où $k$, $c$, et $d$ sont les constantes de force.

On en déduit les niveaux d'énergie jusqu'au premier ordre, $\nu$ désignant la fréquence d'ordre zéro :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$$

$$E^{(0)} = \left(V + \frac{3}{2}\right) h\nu$$

$$E^{(1)} = d/\alpha^{3/2}\left[3\left(V+\frac{3}{2}\right) - 6\left(V+\frac{3}{2}\right) + 3\left(V+\frac{3}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right) - 3\left(l+\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{13}{4}\right].$$

A l'aide de cette expression, on voit aisément que les niveaux se répartissent en doublet dans le second ou le troisième état excité et en triplet dans le quatrième.

Quand la fonction potentielle n'a pas une symétrie sphérique, la répartition est beaucoup plus compliquée. On pourrait cependant traiter les termes additionnels comme perturbation du deuxième ordre.

Il serait possible de déceler par l'expérience des répartitions des niveaux, à l'aide de la spectrométrie des microondes.

Manuscrit recu le 15 janvier 1956.

(1) E. Schrödinger, *Ann. der Physik*, 1926, **80**, p. 438.

---

*Le Gérant* : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 1er trim. 1956. — Imp. Taffin-Lefort à Lille (France).